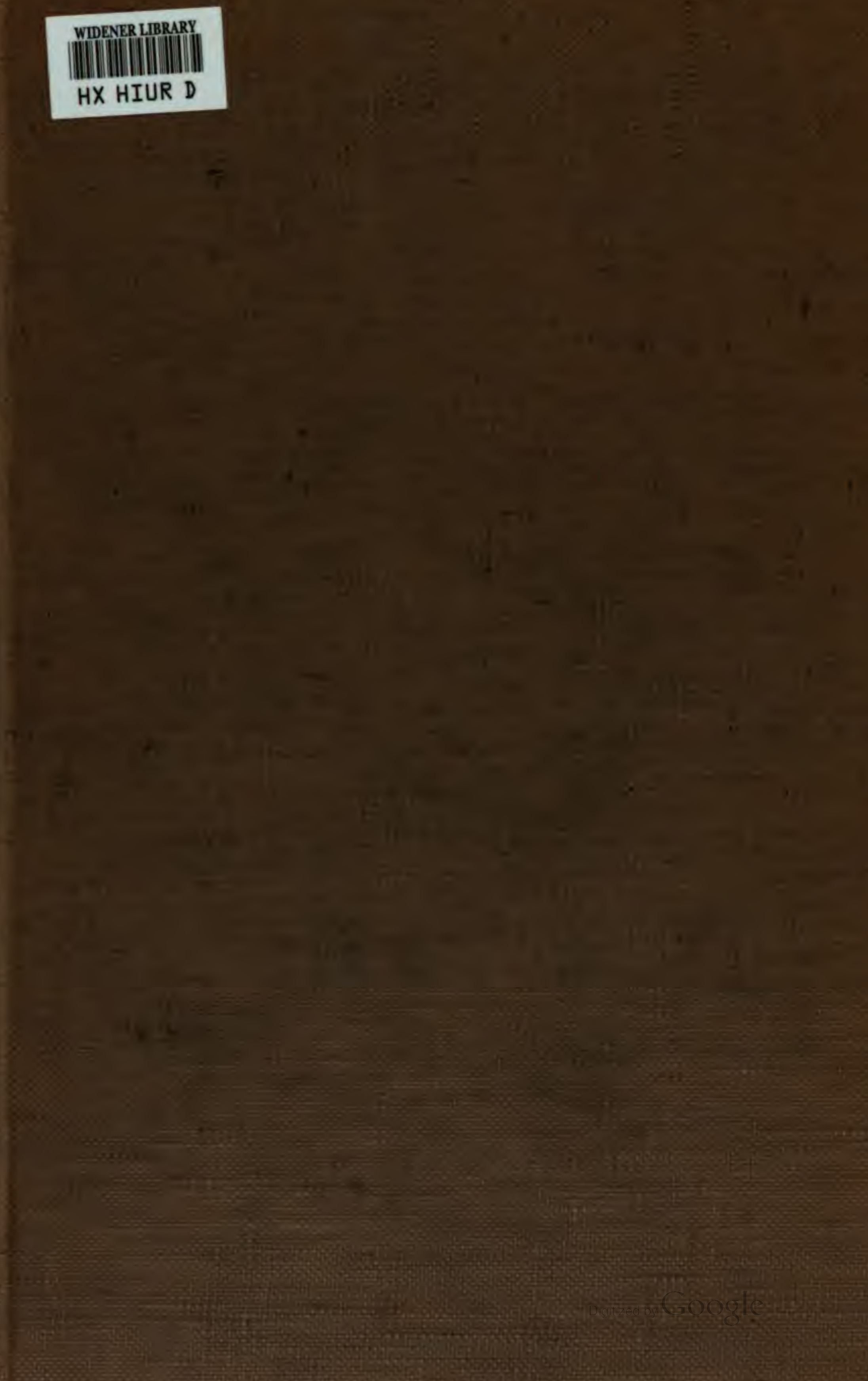

WIDENER LIBRARY
HX HIUR D

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

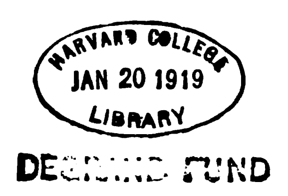
J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME VII.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1902.



IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM.

TABLE DES MATIÈRES.

Programme de la Société pour l'année 1902.
E. COHN et P. ZEEMAN. — Observations sur la propagation de vibrations électriques dans l'eau .... Page 1
P. ZEEMAN. — Mesures relatives à l'absorption des vibrations électriques dans un électrolyte .... „ 10
M. W. BEIJERINCK. — Expériences relatives à l'accumulation des bactéries de l'urée. Décomposition de l'urée par l'uréase et par catabolisme .... „ 28
H. A. LORENTZ. — Théorie simplifiée des phénomènes électriques et optiques dans des corps en mouvement .... „ 64
H. A. LORENTZ. — La théorie de l'aberration de Stokes dans l'hypothèse d'un éther qui n'a pas partout la même densité .... „ 81
W. H. JULIUS. — Sur les raies doubles dans le spectre de la chromosphère et leur explication par la dispersion anomale de la lumière de la photosphère .... „ 88
F. A. H. SCHREINEMAKERS. — Tensions de vapeur de mélanges ternaires .... „ 99
C. A. J. A. OUDEMANS et C. J. KONING. Prodrome d'une flore mycologique, obtenue par la culture sur gélatine préparée de la terre humeuse du Spanderswoud, près de Bussum .... „ 266
H. A. LORENTZ. — Le théorie élémentaire du phénomène de ZEEMAN. Réponse à une objection de M. POINCARÉ .... „ 299
P. ZEEMAN. — Un phénomène subjectif dans l'œil .... „ 318
E. G. A. TEN SIETHOFF. — Explication du phénomène entoptique découvert par M. ZEEMAN .... „ 320
H. A. LORENTZ. — Considérations sur la pesanteur .... „ 325
J. D. VAN DER WAALS. — Systèmes ternaires .... „ 343
J. J. VAN LAAR. — Sur l'asymétrie de la courbe électrocapillaire .. „ 443

J. DE VRIES. — La configuration formée par les droites d'une surface du quatrième degré à conique double .... Page 460
P. ZEEMAN. — Observations sur la rotation magnétique du plan de polarisation dans une bande d'absorption .... „ 465
W. H. JULIUS. — Une hypothèse sur la nature des protubérances solaires .... „ 473
E. DUBOIS. — La structure géologique et l'origine du Hondsrug dans la province de Drenthe .... „ 483
E. VERSCHAFFELT. — Sur la présence de l'acide cyanhydrique dans les bourgeons de prunus en voie d'éclosion .... „ 497

PROGRAMME

DE LA

SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

À HARLEM

POUR L'ANNÉE 1902.

La 150[e] assemblée générale annuelle de la Société hollandaise des sciences, remise à cause de la maladie de Sa Majesté la Reine Wilhelmine, eut lieu le 7 juin 1902 en deux séances, dont la première fut ouverte à dix heures et demie du matin par M[e]. H. Enschedé, le plus ancien membre du bureau de la Société. La deuxième séance, ouverte à trois heures de l'après midi, fut honorée par la présence de Son Altesse Royale, le Prince des Pays-Bas, Epoux de S. M. la Reine, Protecteur de la Société, et était surtout destinée à célébrer solennellement le 150[e] anniversaire de la fondation de la Société; un livre jubilaire, publié à cette occasion, donne un rapport sur les 150 premières années de son existence.

Dans la première séance M[e]. H. Enschedé, faisant fonction de président, fit part de l'impossibilité dans laquelle se trouvait le Président de la Société, M[e]. G. van Tienhoven, de diriger cette séance, sa présence étant nécessaire ailleurs, pour la réception de S. A. R. le Prince des Pays-Bas à Amsterdam et à Harlem, et de l'indisposition qui empêchait le Vice-Président, M. S. R. A. van der Meulen, d'assister à la réunion.

Le Président rappela ensuite l'honneur que S. A. R. le Prince des Pays-Bas avait fait à la Société en acceptant le Protectorat que lui avaient offert les Directeurs, et donna communication de la nomination,

depuis de la dernière assemblée générale, de dix-huit Directeurs: MM. Me. C. J. E. Comte VAN BYLANDT et Jhr. J. P. J. VAN DER DOES DE BYE à La Haye, F. B. 's JACOB et le Dr. E. VAN RIJCKEVORSEL à Rotterdam, J. CONINCK WESTENBERG, C. DYSERINCK et Me. H. P. BERLAGE à Amsterdam, Jhr. H. TEIXEIRA DE MATTOS et G. VAN DER VLIET à Bloemendaal, Jhr. G. S. BORREEL à Wijk aan Zee, Jhr. Me. H. GEVERS à Heemskerk, Jhr. P. GEVAERTS VAN GEERVLIET, Jhr. C. C. VAN DER WIJCK, le Dr. J. NIEUWENHUYSEN KRUSEMAN, A. FONTEYN, Me. G. C. EVERWIJN LANGE, H. H. BEELS et Me. A. A. LAND à Harlem.

Par contre, la Société avait à déplorer la perte du Directeur P. BIERENS DE HAAN et du membre national le Dr. C. P. TIELE.

Aux Directeurs nouvellement nommés et aux Membres qui assistaient pour la première fois à la séance le Président adressa quelques paroles de bienvenue.

Le rapport ordinaire du Secrétaire était remplacé par un aperçu de l'histoire et des travaux de la Société, à donner dans un discours que prononcerait le Secrétaire dans la réunion solennelle qui aurait lieu l'après-midi.

Le Président donna alors la parole à M. le Prof. H. HAGA, rapporteur de la Commission qui avait été chargée d'émettre un avis sur la manière dont on emploierait les subsides dont les Directeurs avaient permis de disposer pour des travaux de météorologie. La Commission, étant d'avis qu'il était recommandable de favoriser la protection des édifices contre la foudre, surtout à la campagne, et de combattre le préjugé d'après lequel l'absence d'un paratonnerre serait moins dangereuse qu'un paratonnerre qui ne satisferait pas en tous points aux plus strictes exigences, proposait de mettre la somme disponible aux mains d'une Commission, qui se chargerait d'examiner le degré de protection obtenu avec un paratonnerre d'installation relativement économique. Après la publication d'un rapport sur ces recherches, on pourrait examiner l'utilité de la publication d'un livre populaire où seraient décrits les avantages de paratonnerres de construction simple, et contenant des avis sur leur installation et leur entretien.

L'assemblée s'étant ralliée à la conclusion de ce rapport, le Président communiqua que les Directeurs désiraient nommer comme Membres de la Commission proposée MM. les Proff. H. A. LORENTZ et H. HAGA et M. le Dr. C. H. WIND.

La Société avait reçu trois réponses à des questions de concours du Pro-

gramme dont le 1er janvier 1902 était le délai d'envoi. C'étaient des réponses:

A la question I: La Société demande l'étude anatomique d'au moins dix plantes ou organes de plantes médicinales, provenant des Indes orientales ou occidentales, et non encore suffisamment étudiés à ce point de vue.

A la question III: La Société demande une étude sur le plankton d'un des lacs ou lagons des Pays-Bas. L'étude devra embrasser au moins une année entière; on mettra surtout en relief comment le plankton d'hiver se distingue quantitativement du plankton d'été.

Et à la question V: On demande une théorie du frottement interne des gaz et des liquides, dans laquelle il sera tenu compte de l'étendue et de l'attraction mutuelle des molécules.

Un des Membres de la Commission chargée d'émettre un avis sur la réponse à la question I avait dû s'excuser. Les deux autres Membres, MM. les Proff. H. DE VRIES et J. RITZEMA BOS opinèrent en faveur du couronnement.

Des avis également favorables furent émis pour la réponse à la question III, par MM. les Proff. H. DE VRIES, A. A. W. HUBRECHT et M. W. BEYERINCK, qui exprimèrent en outre le désir de voir accorder à l'auteur non seulement la médaille d'or mais encore un subside de 150 fl., comme une gratification particulière pour le temps et l'argent que le travail lui avaient coûtés.

Un des membres de la Commission chargée d'examiner la réponse à la question V n'avait pas pu remplir sa mission. Les autres, MM. les Proff. H. A. LORENTZ et H. KAMERLINGH ONNES, étaient tous deux d'avis que, malgré ses mérites, le travail présenté n'était pas digne d'être couronné, parce que l'auteur n'était pas parvenu à donner de la question une solution satisfaisante. Ils proposaient donc d'accorder à son auteur une mention honorable.

L'assemblée se rallia à ces avis.

Les plis cachetés, ouverts dans la séance de l'après-midi, contenaient les noms suivants, dans l'ordre des travaux mentionnés:

H. M. QUANJER à Amsterdam,

Dr. H. C. REDEKE au Helder;

tels sont les auteurs des travaux couronnés.

Comme auteur du troisième mémoire s'est fait connaître M. le Dr. A. J. SWART, à Zutfen, auquel fut accordée la mention honorable.

L'assemblée proposa ensuite quelques questions nouvelles.

Les Directeurs ayant décidé qu'à l'occasion du 150e anniversaire de la fondation de la Société le nombre des Membres nationaux serait augmenté de quinze et le nombre des Membres étrangers de cinq, l'assemblée nomma comme Membres nationaux: MM. les Proff. P. J. Blok, A. E. J. Holwerda et P. D. Chantepie de la Saussaye à Leyde, le Prof. F. A. F. C. Went et le Dr. P. J. van der Stok à Utrecht, les Proff. J. W. Moll et J. W. van Wijhe à Groningue, le Prof. E. Dubois et L. Roosenburg à Amsterdam, le Prof. J. Kraus à Delft, le Dr. G. J. W. Bremer à Rotterdam, W. F. Leemans à La Haye, J. C. Ramaer à Bréda et le Dr. M. Greshoff à Harlem; comme Membres étrangers: MM. le Dr. A. W. Nieuwenhuis, en ce moment en congé dans notre pays, le Dr. M. Treub à Buitenzorg, le Prof. W. Voigt à Göttingue, le Prof. N. Schiller à Kiew, le Prof. E. Mascart à Paris et le Prof. P. Silvanus Thomson à Londres.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1903.

I.

La Société demande une recherche expérimentale relative aux intervalles de transition. (A propos de ce terme, nouvellement introduit dans la physico-chimie par M. le Dr. Schreinemakers, voir *Archives Néerlandaises* (2), 3, 312, 1899).

II.

Dans les *Archives Néerlandaises*, (2), 2, 173, 1898, MM. H. A. Lorentz et F. A. H. Schreinemakers donnent une formule pour le changement d'une température de transition d'un système binaire par l'addition d'une troisième substance. La Société demande à ce sujet une

étude expérimentale, et la détermination quantitative des grandeurs qui entrent dans ces formules.

III.

On demande une étude relative à la relation qui, dans les dissolutions électrolytiques, existe entre le degré d'ionisation et la concentration; on demande en outre un aperçu critique des principales recherches faites jusqu'ici sur ce sujet.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1904.

I.

Au milieu du 17e siècle il s'est développé au Japon (voir CANTOR, *Vorlesungen über Geschichte der Mathematik*, Bd. III, 1898, pp. 646—650 et aussi *Revue semestrielle des publications mathématiques*, T. VI, 2e partie, pp. 18—23) une science mathématique particulière, dont on ne sait pas au juste jusqu'à quel point elle doit son origine à des influences européennes. Si une telle influence a existé, il n'est pas improbable que la langue hollandaise ait servi de véhicule, de sorte que cette influence aurait émané de travaux hollandais originaux ou traduits.

Quoi qu'il en soit, la Société demande une étude relative à la nature et le degré de développement de cette science japonaise, en même temps qu'une recherche de ses rapports avec la science européenne.

II.

On demande des recherches relatives à la cause, les symptômes et le développement de la maladie connue en Hollande sous le nom de „brûlure du lin" (*vlasbrand*), et aux moyens à employer pour combattre cette maladie avec succès.

III.

On demande: 1°. un aperçu des résultats obtenus jusqu'ici avec des sels de cuivre comme moyen de combattre certaines maladies vé-

gétales; 2°. de nouvelles expériences pour combler les lacunes existant encore dans nos connaissances en ce qui concerne la composition la plus convenable des sels de cuivre à employer, les maladies qu'ils permettent de guérir, l'époque la plus propice à l'arrosage, etc.; 3°. de nouvelles recherches relatives à la nature de l'action des sels de cuivre sur le champignon aussi bien que sur la plante nourricière.

IV.

La Société demande des recherches nouvelles sur le développement de ce que l'on appelle le feuillet embryonnaire moyen chez l'une ou l'autre espèce d'insectivore de notre pays, p. ex. le hérisson, la musaraigne ou la taupe.

V.

La Société demande un examen des transformations que subissent pendant la germination les composés potassiques contenus dans les graines végétales.

VI.

On a mentionné à diverses reprises des cas d'empoisonnement, chez l'homme ou le bétail, par l'emploi d'une nourriture couverte de champignons de la brûlure ou de la rouille, alors qu'une alimentation avec des substances où ces champignons étaient introduits avec intention a toujours donné un résultat négatif.

La Société demande des recherches pour établir si des parties végétales, où se développe un champignon déterminé de la famille des Ustilaginées ou de celle des Urédinées, ont oui ou non des propriétés vénéneuses, pour déterminer la nature et l'origine du poison actif, s'il y en a un, et décrire les symptômes qu'il produit chez une ou plusieurs espèces animales.

VII.

La Société demande un exposé scientifique des diverses méthodes de préparation du lin, surtout au point de vue de la pratique et des conditions dans lesquelles se trouve cette industrie en Hollande.

VIII.

La Société demande une étude sur la nature et la grandeur du changement que l'aberration de sphéricité de l'œil humain subit pendant l'accomodation.

Comme ce changement n'a été observé jusqu'ici que pour un petit nombre d'yeux, de sorte qu'on ne peut pas encore juger de sa signification générale, il est à désirer que cette étude porte sur un grand nombre d'individus, p. ex. 40. On désire aussi que les observations soient contrôlées par l'application de diverses méthodes.

IX.

Dans le *Journal de Physique*, année 1900, p. 262, MM. Abraham et Lemoine ont décrit une méthode de détermination de durées excessivement courtes, et s'en sont servi pour établir la loi suivant laquelle disparaissent la double réfraction électro-optique (Kerr) et la rotation magnétique du plan de polarisation.

La Société demande une répétition de ces recherches et l'application de cette méthode à l'étude d'au moins un autre phénomène encore.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aux termes d'une décision des directeurs, aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les manuscrits des réponses ne seront pas rendus.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des travaux qui ne seraient reconnus qu'une copie d'ouvrages imprimés, en quel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit de toute autre manière, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés *franco* au Secrétaire de la Société, M. le professeur J. Bosscha, à Harlem.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

OBSERVATIONS SUR LA PROPAGATION DE VIBRATIONS ELECTRIQUES DANS L'EAU

PAR

E. COHN et P. ZEEMAN. [1])

La plupart des observations ont été faites en collaboration à Strasbourg, pendant l'été de 1893. Une lacune restée dans les données expérimentales a été comblée par l'un de nous deux (P. Z., pendant son séjour à Leyde) par quelques nouvelles séries d'expériences. Nous nous proposions tout d'abord de faire des recherches préliminaires pour résoudre des questions relatives à des corps *conducteurs*. Mais avant que ces recherches étaient terminées, des travaux publiés dans ces derniers temps nous ont engagé à publier nos résultats relatifs à *l'eau pure*.

MÉTHODE.

La méthode que nous avons appliquée dans ces recherches est semblable à celle que M. E. COHN [2]) a suivie dans des recherches du même genre. Nous avons toutefois tâché de la perfectionner au point de lui donner la plus grande précision possible, et nous avons, à cet effet, fixé notre attention spécialement sur trois points:

---

[1]) *Zittingsversl. Kon. Akad. Amsterdam*, 28 sept. 1895; *Communic. Phys. Lab. Leiden*, n°. 21; *Wied. Ann.*, 57, 15, 1896.

[2]) E. COHN, *Berl. Ber.*, 3 décembre 1891; *Wied. Ann.*, 45, 370, 1892.



En premier lieu nous avons supposé, en calculant les indices de réfraction, que les ondes se propageaient dans un milieu latéralement indéfini. Pratiquement une délimitation par des conducteurs métalliques est pourtant nécessaire. Mais si la surface de délimitation a la forme de deux cylindres concentriques, le problème mathématique, tel qu'il se pose alors, est encore soluble: on reconnaît alors que, pour les nombres de vibrations en question et les conditions géométriques existantes, les forces électriques sont sensiblement perpendiculaires à l'axe, et la vitesse de propagation des ondes est sensiblement la même que pour des ondes indéfinies. On conclut d'ailleurs que tel est encore le cas quand les ondes glissent le long de deux fils métalliques parallèles, et que le diélectrique traversé par le rayonnement (casu quo de l'eau) n'est délimité latéralement, outre par ces fils métalliques, que par des parois *métalliques*, parallèles aux axes des fils. Si au contraire les parois métalliques sont remplacées par des parois *isolantes* (la matière de la cuve et derrière elle l'air), l'expérience devra apprendre jusqu'à quel point la propagation se rapproche encore de celle d'une onde indéfinie. Nos premières expériences avaient pour objet la réponse à cette question. Elle se rapportaient à des ondes dont la demi-longueur, mesurée dans l'air, était $l_0 = 188$ cm. L'eau était contenue [1]) dans une cuve de 66 cm. de long sur 39 cm. de large, qui fut remplie, dans diverses épreuves, à des hauteurs $h = 18$, 22 et 28,5 cm., tandis que les fils étaient situés à 10 cm. au-dessus du fond. Nous n'avons pas reconnu de variation systématique de l'indice apparent avec l'extension de la masse liquide. C'est pourquoi nous avons cessé de faire usage des parois métalliques qui ne faisaient que compliquer la méthode opératoire. Il est cependant incontestable que les données actuelles semblent indiquer une légère variation de l'indice dans le sens attendu [2]).

La seconde question que nous nous sommes posée était celle de savoir si la méthode opératoire antérieure garantissait l'existence dans l'eau d'une vibration *unique*, déterminée par la portion *ab* (fig.) des fils, limitée dans l'air. A cet effet nous avons donné à la première portion *pbp* du „conducteur secondaire" la même forme qu'au „conducteur

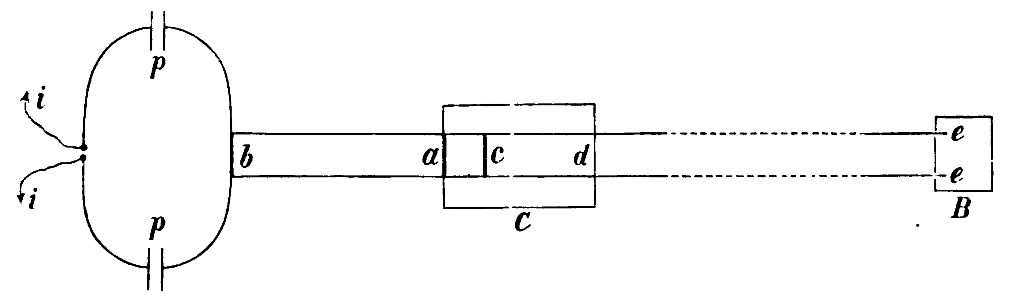
[1]) Les nombres qui suivent se rapportent à *toutes* les séries d'expériences à l'exception de la première série du tableau donné plus loin; dans cette série les dimensions étaient: longueur 51 cm., largeur 35,5 cm., hauteur du liquide 28 cm.; et les fils étaient à 15 cm. au-dessus du fond.

[2]) Voir la conclusion!



primaire", nous avons rendu fixe le *pont b,* et nous avons établi par résonance la *position de a.*

En examinant les vibrations dans l'air, en deçà de *a,* avant que la cuve eût été mise en place, nous avons parfois constaté la superposition de plusieurs longueurs d'onde. Nous n'avons pas toujours pu découvrir



C = cuve; *B* = bolomètre; *i i* vers la bobine d'induction.

la cause des perturbations; aussi n'avons nous effectué des mesures dans l'eau que pour ces ondes qui présentaient une vibration pure avec maximum nettement accusé.

En dernier lieu nous nous sommes occupés des perturbations que devait nécessairement subir la forme régulière des ondes par les armatures extérieures et les fils de raccord des petites „bouteilles de Leyde", qui condensent l'énergie des vibrations et la transmettent au bolomètre. On peut toutefois éviter l'emploi de ces condensateurs et *placer l'instrument de mesure complètement en dehors de l'onde à mesurer,* en faisant aboutir directement au bolomètre les fils parallèles le long desquels l'onde se propage. Dans ces conditions l'énergie n'est pas mesurée dans la portion limitée par les deux ponts (*a* et *c* quand il s'agit de l'onde dans l'eau), mais au-delà. Maintenant comme alors la condition, que la quantité d'énergie transmise au bolomètre soit aussi grande que possible, est que *a c* résonne avec *b a,* mais on doit veiller à ce que dans la portion comprise entre le pont *c* et le bolomètre il ne se produise pas de réflexions, qui pourraient à leur tour donner naissance à des ondes stationnaires nuisibles. Le danger de pareilles réflexions existe en deux endroits; et tout d'abord au bolomètre même. Si l'on s'en sert comme on a l'habitude de le faire, à en juger d'après la littérature relative à ce sujet, le bolomètre absorbe de l'énergie des vibrations qui traversent l'espace, indépendamment des conducteurs qui le relient aux fils d'expérimentation. Ce n'est qu'après avoir entouré le bolomètre par une

enveloppe métallique que nous avons obtenu de bonnes séries d'expériences; toutefois, à l'endroit (*e*) où cette enveloppe est traversée par les fils conducteurs (isolés), il se produit maintenant une forte réflexion des ondes incidentes. L'onde rétrograde se réfléchit une seconde fois en *c*. De sorte qu'en général la quantité d'énergie cédée au bolomètre n'est pas seulement déterminée par la longueur *ac*, mais encore par *ce*. On peut toutefois annuler l'effet nuisible de ces réflexions en se servant d'un principe utilisé par M. BJERKNES, qui intercale des longueurs considérables de fil (jusqu'à 100 mètres, suivant la longueur d'onde) entre le pont *c* et le bolomètre, de manière à annihiler la résonance de la portion *ce*, en vertu du rapide amortissement des vibrations.

L'indice de réfraction élevé de l'eau est la cause d'une deuxième forte reflexion à la sortie des ondes de l'eau en *d*. De même que dans la méthode d'observation antérieurement appliquée, cette réflexion peut voiler ou fausser le maximum cherché, dans le cas où la portion *cd* ou la période de vibration propre à *cd* est *presque* la même que la période propre à *ac* ou *ab* (ou un multiple de ces distances), c. à d. si la durée d'oscillation pour toute l'étendue *ad* traversée dans l'eau est *presque* un multiple de celle qui correspond à l'étendue *ab* choisie dans l'air. La réflexion au pont *a* a lieu avec changement de signe, tandis que en *d* la réflexion dans l'eau sur l'air se produit *sans* changement de signe de la phase de l'intensité du champ électrique; il résulte de là une résonance *parfaite* entre les portions *ab* et *ad* lorsque *ad* comporte $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$ etc. demi-longueurs d'onde. Des demi-longueurs d'onde *ab* qui satisfont *approximativement* à ces rapports doivent donc être évitées. (Dans une de nos séries d'expériences, effectuées en 1893, où l_0 était de 188 cm., ces circonstances nous avaient échappé; c'est pourquoi ces séries ont été remplacées par les séries 1 et 2 du tableau).

En prenant les précautions dont nous venons de parler dans les observations sans bouteilles de Leyde, et donnant d'autre part aux armatures des dimensions suffisamment petites, il n'existait aucune différence notable entre les résultats des deux méthodes d'observation.

Une des dernières mesures de contrôle, qui se rapportaient aussi bien aux ondes dans l'air qu'aux ondes dans l'eau, a été insérée au tableau sous le n°. 3. Les bouteilles étaient des tubes de verre de 0,1 cm. d'épaisseur, qui enveloppaient étroitement les fils épais de 0,2 cm., tendus parallèlement à 7 cm. de distance; les armatures se composaient de $1\,^3/_4$ tours *tout au plus* d'un fil de cuivre de 0,05 cm. d'épaisseur.

APERÇU DES RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES [1]).

Série N°.	Lieu et date.	l_0	l_e	n	h	θ	avec ou sans bouteilles
1	Leyde 1895.	155,5 (3)	17,4 (0,4) 17,5 (1,2) 17,3 (1,5)	8,98	voir p. 2	19,2	avec
		155,2 (3)	17,7 (0,6) 17,4 (0,8) 17,4 (1,0)	8,90	18	18,7	avec
2	d°.	„	17,4 (0,6) 17,4 (0,8) 17,4 (1,0)	8,95	22	18,7	avec
		„	17,3 (0,6) 17,3 (0,8) 17,3 (1,0)	8,99	28,5	18,2	avec
3	Strasbourg 1893.	341,5 (4)	38,7 (0,6)	8,89	22	20,2	sans
		„	39,0 (0,6)	8,86	„	22,0	avec
4	d°.	376,0 (4)	42,9 (0,6)	8,85	18	21,2	sans
		„	42,7 (0,6)	8,89	22	21,3	sans
		„	42,5 (0,6)	8,93	28,5	21,1	sans
5	d°.	562,0 (4)	63,9 (0,6)	8,86	18	22,0	sans
		„	63,6 (0,6)	8,94	22	22,3	sans
		„	63,4 (0,6)	8,97	28,5	22,3	sans

Ce tableau a été calculé de la manière suivante: nous représentons successivement par b le pont dans l'air, a la limite de l'eau et le pont placé en cet endroit; c, c', c'' les ponts dans l'eau (dont il n'y avait parfois *qu'un seul*); on observe directement les portions $b\,a$, $a\,c$, $a\,c'$, $a\,c''$,

[1]) Toutes longueurs en cm.



et la position exacte de chaque pont se détermine chaque fois comme suit: on compare les écarts bolométriques pour trois positions équidistantes, et l'on fait varier ces positions, tout en diminuant autant que possible les distances, jusqu'à ce que les écarts pour les deux positions extrêmes deviennent égaux entre eux, tout en étant encore notablement plus petits que l'écart pour la position moyenne. Dans les colonnes l_0 et l_e sont placées entre parenthèses les valeurs des déplacements latéraux employés.

Des longueurs mesurées il résulte que:

$$l_0 = ba + \delta, \qquad l_e = ac + \delta = cc' = c'c'',$$

où δ est la longueur de fil qui doit être introduite dans les calculs pour le pont [1]). Pour les ondes dans l'eau cette longueur peut être déduite des systèmes d'observations, placés entre accolades, des séries 1 et 2. Les nombres relatifs à ces systèmes, placés sous l_e, représentent successivement les valeurs de

$$ac + 4{,}5, \quad cc' \text{ et } c'c''.$$

De même, pour un quantité d'ondes dans l'air, dont l_0 était compris entre 200 et 600 cm., la valeur de δ a été déduite de

$$l_0 = ba + \delta = aa' = a'a'',$$

où a, a' et a'' représentent les différentes positions du pont pour lesquelles il y a résonance. Nous avons toujours trouvé pour δ des valeurs variant entre 4 à 5 cm., de sorte que pour *toutes* les ondes nous avons admis

$$\delta = 4{,}5.$$

On trouve ensuite pour indice de réfraction de l'eau à $0°$:

$$n' = l_0/l_e.$$

---

[1]) MM. Wiedemann et Ebert, en plaçant *simultanément* des ponts en plusieurs noeuds (tous?) d'un même système d'ondes, afin de soumettre à l'épreuve l'équation établie par MM. Cohn et Heerwagen pour le système de fils de Lecher, n'ont pas tenu compte de l'augmentation de longueur active des fils parallèles par l'insertion d'un pont. Il me semble que cette omission explique leur résultat: „que dans la grande majorité des cas les noeuds ne sont pas équidistants." (Voir Wiedemann et Ebert, *Wied. Ann.*, 48, 570, 1893; Cohn et Heerwagen, *Wied. Ann.*, 43, 349, 1891). *Note de* M. Cohn *dans l'édition allemande.*

L'indice n relatif à 17° C. s'en déduit au moyen de l'équation:

$$n = n' + 0{,}0201\ (\theta - 17)$$

où il est fait usage du coefficient de température de M. HEERWAGEN [1]).

Dans toutes nos expériences la conductibilité de l'eau par rapport au mercure était de 5 à 10.10^{-10}; les différentes valeurs n'ont pas été mentionnées dans le tableau comme trop peu importantes [2]).

DISCUSSION.

Des résultats de l'observation nous pouvons tirer la réponse aux deux questions suivantes:

1) L'indice de réfraction est-il une constante pour toutes les périodes vibratoires employées? Et si tel est le cas

2) cette constante est elle égale à la racine carrée de la constante diélectrique, ainsi qu'on la déduit d'observations dans des champs électriques *stationnaires?*

Des séries 1 à 5 du tableau la troisième doit servir à prouver que les deux méthodes opératoires, avec et sans bouteilles, conduisent à des résultats identiques. La différence des longueurs d'onde mesurées, corrigée pour la différence de température, n'atteint que 0,15 cm. Cette série est d'ailleurs en parfait accord avec le moyen système de la série 4, pour lequel la valeur de h est la même et celle de l_0 à peu près la même, mais qui a été trouvé à une autre époque avec une autre vibration primaire. La série 1, qui se distingue des autres par d'autres dimensions de la cuve à eau (dimensions qui se rapprochent toutefois de celles pour les *derniers* systèmes des séries 2, 4, 5) confirme le résultat de la série 2, et en particulier la valeur 4,5 donnée à la correction δ pour le pont.

Pour répondre aux deux questions que nous venons de poser il reste donc les séries 2, 4, 5, dont les trois systèmes d'expériences ont été effectués, dans des conditions d'ailleurs identiques, pour les nombres de vibrations: $\nu = 97$, 40 et 27 millions de vibrations complètes par seconde. Les trois systèmes de chaque série ne diffèrent que par la profondeur de la cuve:

$$h = 18,\ 22 \text{ et } 28{,}5 \text{ cm.}$$

---

[1]) *Wied. Ann.*, 49, 279, 1893.

[2]) Voir E. COHN, *loc. cit.*

Le tableau suivant permet de juger d'un seul coup d'oeil des valeurs de n:

		h		
		18	22	28,5
$\nu/10^6$	97	8,90	8,95	8,99
	40	8,85	8,89	8,93
	27	8,89	8,94	8,95

Si, d'après ce qui a été dit à la page 2, nous admettons en définitive la possibilité d'une dépendance de la vitesse de propagation de la profondeur h, nous avons à considérer individuellement les nombres des différentes colonnes.

Si nous prenons pour chacune des trois valeurs de h: 18, 22 et 28,5 cm. la valeur moyenne: $n = 8{,}87,\ 8{,}92,\ 8{,}94$, toutes les erreurs sur les valeurs observées de l_e sont inférieures à 0,15 cm. Des erreurs fortuites de cette grandeur ne sont pas impossibles, de sorte que:

1°. *Pour des nombres de vibrations variant de 27 à 97 millions il n'y a aucune dispersion notable.* La plus grande différence entre les indices observés n'est que de 0,06, ce qui correspond à $^2/_3$ %.

Si nous cherchons à déduire *toutes* les observations d'une valeur *unique* de n, nous trouvons pour valeur la plus convenable:

$$n = 8{,}91 \text{ à } 17^\circ \text{ C.},$$

d'où l'on déduit que les erreurs dans les observations de l_e sont:

+ 0,0	— 0,1	— 0,2
+ 0,3	+ 0,1	— 0,1
+ 0,1	— 0,2	— 0,3

Ces erreurs encore *peuvent* être toutes fortuites. Cependant dans les trois lignes les valeurs de n augmentent avec h, ce qui semble prouver

l'existence de l'erreur systématique dont il a été question à la page 2. Si cette erreur existe réellement et si elle est la seule, la vraie valeur de n doit être *supérieure* aux valeurs mesurées. Mais alors une telle erreur n'appartient pas spécialement à notre méthode d'observation; d'après les proportions géométriques elle existe plutôt à un degré *plus élevé encore* dans *toutes* les autres méthodes, où l'on déduit des indices de réfraction et des constantes diélectriques de la longueur d'ondes électriques. Par la méthode de la mesure des forces électriques et avec une exactitude qu'il ne serait guère possible d'atteindre dans des mesures de vitesses de propagation, M. HEERWAGEN [1]) a trouvé pour la racine carrée de la constante diélectrique:

$$n = 8{,}99 \text{ à } 17^\circ \text{ C.}$$

Nous croyons donc pouvoir conclure:

2°. *que pour des vibrations dont le nombre ne dépasse pas* 100 *millions par seconde, l'indice de réfraction de l'eau est égal à la racine carrée de la constante diélectrique,* — et cela à un degré de précision plus élevé qu'il n'a été le cas jusqu'ici. Si l'on ne considère pas encore cette précision comme suffisante, on devra tâcher de perfectionner la méthode dans le sens indiqué à la page 2; et si ce perfectionnement est impossible on devra prendre comme valeurs les plus exactes de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique celles qui se déduisent de mesures de forces électriques.

---

[1]) *loc. cit.*

MESURES RELATIVES A L'ABSORPTION DES VIBRATIONS ÉLECTRIQUES DANS UN ÉLECTROLYTE [1])

PAR

P. ZEEMAN.

I. Observations préliminaires.

1. A propos de nos communes recherches, communiquées dans les pages précédentes, M. E. Cohn m'a engagé à soumettre à l'épreuve la théorie de Maxwell, au point de vue d'une de ses conséquences relatives à la propagation d'ondes électriques dans des *conducteurs*, et me proposa le plan suivant.

Dans un conducteur les vibrations subissent une absorption, dont la grandeur dépend en général du pouvoir conducteur et du pouvoir inducteur spécifique du conducteur, et du nombre de vibrations et de la constante d'amortissement du vibrateur. Mais si, pour un nombre de vibrations donné et un pouvoir inducteur spécifique approximativement connu,

---

[1]) Ces recherches, comme une partie de celles décrites dans les pages précédentes (1—9), ont été faites au laboratoire de physique de l'Université de Leyde, avec l'appui bienveillant de son directeur M. le Prof. H. Kamerlingh Onnes. Elles ont été publiées dans les *Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, 26 oct. 1895, 30 nov. '95 et 26 sept. '96, et dans les *Comm. Physic. Lab. Leiden*, nos. 22 et 30.

Les recherches plus récentes de M. Eichenwald (voir la note à la fin), ayant montré quelle était la cause des divergences entre les résultats de mes expériences et la théorie de Maxwell, et étant elles-mêmes en bon accord avec cette théorie, une nouvelle publication de mes propres recherches semblait inutile. Aussi est ce uniquement parce que la Rédaction a désiré réunir dans ces *Archives* ce que le travail fait à Leyde a contribué à l'étude de la question, que les communications précitées ont été traduites dans les pages suivantes.

P. Z.



on choisit le pouvoir conducteur assez grand, on peut rendre aussi petite que l'on veut l'influence du pouvoir inducteur spécifique. Il s'agissait maintenant d'opérer avec des électrolytes à pouvoir conducteur tellement grand que, des deux constantes électriques intervenant dans le phénomène, le pouvoir conducteur, facile à mesurer, fît presque exclusivement sentir son influence. Le nombre de vibrations et l'amortissement de la vibration primaire seraient déterminés par la méthode de M. BJERKNES. D'autre part, la diminution de l'énergie des vibrations dans l'électrolyte serait déterminée en déplaçant, à l'intérieur du liquide, le long de deux fils parallèles, deux petites bouteilles de Leyde qui transmettraient l'énergie au bolomètre. L'allure de l'absorption, ainsi déterminée, serait ensuite comparée à celle qui peut être déduite des trois grandeurs mentionnées, d'après la théorie de MAXWELL.

J'ai entrepris cette étude au laboratoire de Physique de Leyde. Les résultats favorables obtenus avec la méthode précédemment décrite m'avaient fait penser qu'elle pourrait être directement appliquée à l'étude de l'absorption. Cette attente a toutefois été trompée. Elle permettait il est vrai 1°. de mesurer par des expériences séparées la longueur d'onde et l'amortissement des vibrations dans l'air, 2°. de mesurer l'énergie avec des *bouteilles dans le liquide.* Mais au demeurant j'ai dû modifier mon installation.

2. *Méthode.* La figure suivante représente schématiquement l'installation employée pour les expériences. *B* est un vibrateur de BLONDLOT,

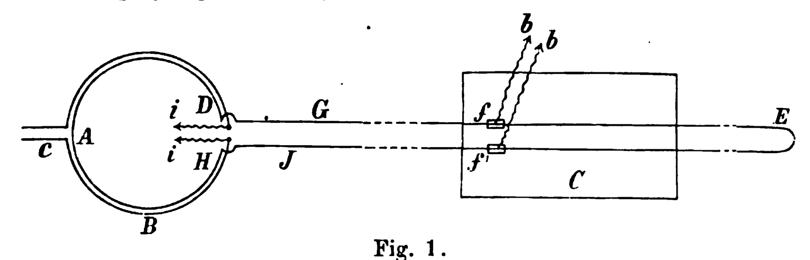


Fig. 1.

actionné par une bobine de RUHMKORFF. Le courant primaire était interrompu par un interrupteur tournant, fixé à l'axe d'un électromoteur. Le nombre des rotations était de 1200 par minute. La régularité des vibrations est ainsi plus grande qu'avec l'interrupteur de FOUCAULT. Le fil conducteur *AHJEGD*, qui conduit la vibration de HERTZ, est constitué par un fil de cuivre d'un mm. d'épaisseur environ, la distance

des deux branches étant de 7 cm. Entre le point *A* et la cuve *C* qui contient l'électrolyte j'ai tendu, d'après le principe de M. Bjerknes, environ 60 m. de fil, et j'ai prolongé la double conduite jusqu'en *E*, où les deux branches se raccordaient, à peu près 34 m. en arrière de la cuve. Les petites bouteilles *f* et *f'*, recouvertes de 6 tours d'un fil très fin, étaient reliées par les fils *b* et *b'* au bolomètre, et devaient servir à mesurer l'énergie *dans le liquide.* Ils sont rendus solidaires et peuvent être déplacés facilement le long des fils. La grandeur de ce déplacement peut être aisément déterminée au moyen d'une graduation apportée sur le bord de la cuve.

La longueur du fil a été choisie conformément au principe de M. Bjerknes. Les vibrations émises par le vibrateur, partiellement réfléchies à la surface limite de l'électrolyte où, contrairement aux expériences avec l'eau pure, il n'avait pas été établi de *pont*, ne reviennent en *A* que quand la vibration primaire est amortie. De cette manière on obtient que la vibration primaire n'est pas modifiée par l'insertion de la cuve à électrolyte.

La portion *non* réfléchie des vibrations pénètre *dans la cuve.* Un choix judicieux de la concentration de la solution saline permet d'obtenir que l'énergie d'une vibration déterminée soit complètement absorbée à l'extrémité de la cuve. La vibration en question n'est donc plus réfléchie et ne passe qu'une seule fois le long des bouteilles, de sorte que les vibrations considérées ne peuvent pas donner naissance à des ondes stationnaires. L'absence d'ondes stationnaires prouve réciproquement l'absorption complète de l'énergie de ces vibrations à l'extrémité de la cuve.

La *longueur d'onde* et *l'amortissement* de ces vibrations *dans l'air* ont été déterminés d'après les préceptes de M. Bjerknes [1]). A cet effet on doit évidemment éloigner la cuve; une portion horizontalement tendue de la conduite (longue dans notre cas d'environ 10 m.) sert au déplacement du pont, tandis que les bouteilles (6 tours) remplacent l'électromètre de M. Bjerknes. La courbe d'interférence fournie par ces mesures présentait très bien l'allure d'une courbe sinusoïdale amortie. La longueur d'onde complète des vibrations incidentes a été évaluée à 6,40 m., et pour la constante d'amortissement γ de Bjerknes j'ai trouvé 0,35.

Dans le liquide j'ai effectué des mesures en donnant aux bouteilles des

---

[1]) Bjerknes, *Bihang till K. Sv. Vet. Akad.* T. 20, I. N°. 5, p. 7, 1895.

positions consécutives distantes de 2,5 cm. les unes des autres. J'ai fait deux séries d'observations; dans la première les bouteilles s'éloignaient du vibrateur, dans la deuxième elles s'en rapprochaient.

3. *Résultat.* Pour une solution de sel marin dont le pouvoir conducteur par rapport au mercure était $\lambda = 3200.10^{-10}$ à 15° C., les résultats ont été reproduits graphiquement dans la fig. 2, courbe (1). L'étendue de liquide traversée a été placée en abscisse et la déviation correspondante du bolomètre en ordonnée. Cette dernière est la moyenne de 3 doubles séries. A l'extrémité de la cuve subsiste une déviation constante qui doit être attribuée à un mouvement électrique superposé au mouvement ordinaire de l'électricité dans le vibrateur, probablement une onde de très grande longueur. D'ailleurs, *derrière* la cuve on constatait la même déviation qu'à l'extrémité de la cuve. Provisoirement il semble donc légitime de diminuer toutes les ordonnées de cet écart constant. La courbe que l'on déduit de la première, en y apportant cette correction et réduisant ensuite toutes les déviations de manière à donner à la déviation à l'origine la valeur 100, se trouve représentée sur la fig. 2 comme courbe (2). Le tableau suivant contient les données aux moyen desquelles elle a été construite. La première colonne contient les étendues de liquide traversées, en cm., la seconde les déviations observées, réduites comme il vient d'être dit, la troisième donne les valeurs calculées au moyen de la formule $100\,e^{-2pz}$, où z est l'espace parcouru par les ondes dans le liquide et $p = 0,0884$. Cette courbe calculée a été représentée en pointillé sur la figure.

Espace parcouru.	Déviation observée.	Déviation calculée.
0	100	100
2,5	67	64
5	42	41
7,5	26	27
10	17	17
12,5	11	11
15	7	7
31	2	2
47	0	0

Il résulte de là: 1°. que dans les limites d'erreurs de l'expérience l'intensité des vibrations qui traversent un electrolyte décroît logarithmiquement, 2°. que, pour les ondes considérées et dans une solution saline pour laquelle $\lambda = 3200 . 10^{-10}$, l'intensité des vibrations se réduit à $1/e^{me}$ de la valeur initiale lorsque l'espace parcouru dans le liquide est de 5,7 cm.

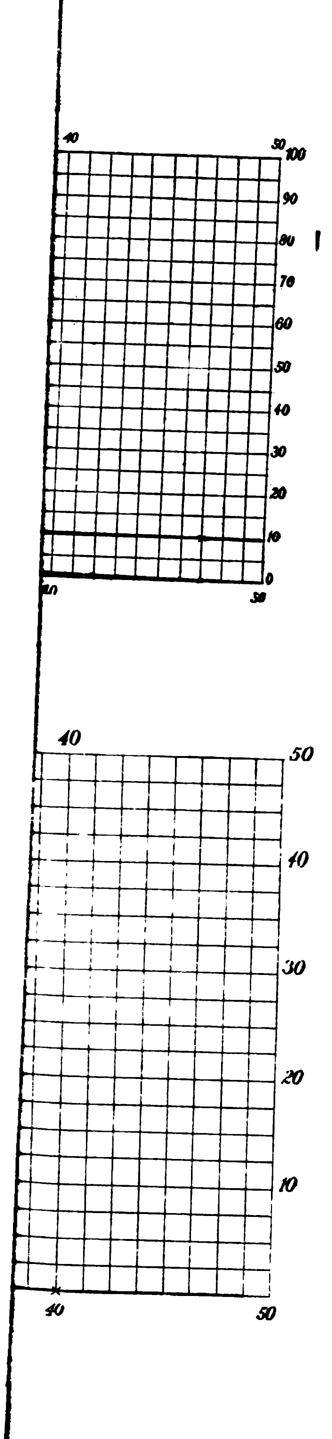
C'est là, si je ne me trompe, la première détermination du coefficient d'absorption de vibrations électriques. Mais tout ceci est encore loin d'être complet, et en particulier la manière dont nous avons éliminé cette déviation constante est sujette à caution. Je me propose maintenant de traiter la question plus complètement, et d'examiner en même temps jusqu'à quel point la valeur de p, déduite de considérations théoriques, s'accorde avec celle que l'on trouve par voie expérimentale.

II. Mesures de l'absorption des vibrations électriques dans divers électrolytes.

1. La question de savoir s'il est permis de diminuer d'une grandeur constante toutes les déviations bolométriques observées, comme nous venons de le faire tantôt, exigerait certainement d'assez longs développements. Mais je suis parvenu à faire les expériences dans des conditions tellement avantageuses, qu'il n'existait plus de perturbations importantes, et que la déviation constante à l'extrémité de la cuve avait disparu. A présent l'énergie incidente était donc réellement absorbée en totalité à l'extrémité de la cuve.

Comme causes qui pouvaient occasionner une pareille déviation constante j'ai trouvé: 1°. un polissage insuffisant des boules entre lesquelles jaillit l'étincelle; 2°. une consistance trop forte du liquide isolant qui entoure ces boules; 3°. une trop grande résistance des fils de communication entre les boules et la bobine d'induction; 4°. la capacité de ces fils; 5°. une liaison conductrice d'un des deux fils de Lecher avec d'autres masses metalliques; 6°. des courants d'induction dans les fils qui relient les bouteilles au bolomètre.

Dans mes expériences c'étaient surtout les deux premières causes qui produisaient ces perturbations. Dès que je m'en suis aperçu, j'ai pu


40
50
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
40
50
40
30
20
10
40
50

écarter ces causes d'erreurs, mais pour le reste j'ai conservé l'installation comme elle vient d'être décrite.

2. J'ai donc repris, dans des conditions plus avantageuses, l'étude de l'absorption pour une solution de sel marin ayant à peu près la même concentration que dans les expériences préliminaires. Les résultats sont d'accord avec les précédents; ils ont toutefois une plus grande valeur, non seulement en vertu de l'amélioration dont il vient d'être question, mais aussi parce que la méthode m'était devenue plus familière.

Il me semblait intéressant de comparer, au point de vue de l'absorption, une solution de sel marin avec une solution d'un autre sel, ayant à peu près la même conductibilité. Comme deuxième sel j'ai choisi du sulfate de cuivre. Les deux solutions avaient pour pouvoir conducteur par rapport au mercure $\lambda = 3340 . 10^{-10}$; la température d'observation était $\theta = 18°,0$.

Le tableau suivant, emprunté aux observations faites sur le sulfate de cuivre, servira d'exemple d'observations:

Espace parcouru	Déviations observées			Moyenne	Ecarts de la moyenne		
0	47	47	47	47	0	0	0
2,5	27	30	27	28	— 2	+ 2	— 1
5	16	24	17	19	— 3	+ 5	— 2
7,5	14	10	15	13	+ 1	— 3	+ 2
10	7	11	9	9	— 2	+ 2	0
15	0	7	5	4	— 4	+ 3	+ 1
20	3	0	2	1,7	+ 1,3	— 1,7	+ 0,3
47	0	0	0	0	0	0	0

La deuxième colonne contient les déviations observées au bolomètre dans trois séries d'expériences, la troisième donne les moyennes et la quatrième les écarts de ces valeurs moyennes. J'ai fait en tout 18 séries d'observations avec le sulfate de cuivre.

Afin de faire voir que l'on augmente la précision en combinant les observations, j'ai combiné les observations de 6 séries, et comparé de nouveau les trois séries ainsi obtenues avec les valeurs moyennes. Ces

moyennes peuvent être considérées comme les résultats exacts pour le sulfate de cuivre.

Solution de sulfate de cuivre $\lambda = 3340 . 10^{-10}$ $\theta = 18°,0$.

Espace parcouru	Déviations observées.			Moyenne	Ecarts de la moyenne.			Calculé	Observé — calculé
0	47	47	47	47,0	0	0	0	47,0	0
2,5	30	28	30	29,3	+ 0,7	— 1,3	+ 0,7	30,0	— 0,7
5	16	18	18	17,3	— 1,3	+ 0,7	+ 0,7	19,1	— 1,8
7,5	11	13	12,5	12,1	— 1,1	+ 0,9	+ 0,4	12,2	— 0,1
10	8	9	10	9,0	— 1,0	0,0	+ 1,0	7,8	+ 1,2
15	6	4	4	4,7	+ 1,3	— 0,7	— 0,7	3,2	+ 1,5
20	2	0	2	1,3	+ 0,7	— 1,3	+ 0,7	1,3	0
47	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Les résultats pour le sel marin sont communiqués de la même façon dans le tableau suivant.

Solution de sel marin $\lambda = 3340 . 10^{-10}$ $\theta = 18°,0$

Espace parcouru	Déviations observées.			Moyenne	Ecarts de la moyenne.			Calculé	Observé — calculé
0	46	43	48	45,7	+ 0,3	— 2,7	+ 2,3	46,0	— 0,3
2,5	27	28	28	27,7	— 0,7	+ 0,3	+ 0,3	29,0	— 1,3
5	16	20	18	18,0	— 2,0	+ 2,0	0	18,3	— 0,3
7,5	10	12	12	11,3	— 1,3	+ 0,7	+ 0,7	11,6	— 0,3
10	7	9	8	8,0	— 1	+ 1	0	7,3	+ 0,7
15	4	5	4	4,3	— 0,3	+ 0,7	— 0,3	2,9	+ 1,4
31	0	1	0	0,3	— 0,3	+ 0,7	— 0,3	0,2	+ 0,1
47	0	0	0	0	0	0	0	0	0

On voit que dans les limites d'erreur de l'expérience les déviations suivent la même allure pour le sel marin comme pour le sulfate de cuivre. Dans la figure suivante je n'ai représenté que la courbe pour le sel marin. La ligne pointillée représente la fonction $46 e^{-2pz}$, où $p = 0{,}092$ est la valeur qui s'accorde le mieux avec les observations.

Afin de faire voir jusqu'à quel point la fonction exponentielle rend bien les observations, j'ai communiqué dans la 5e colonne les valeurs des déviations calculées au moyen de cette formule, et dans le 6e j'ai comparé ces valeurs calculées avec les valeurs observées. Les écarts ainsi obtenus sont quelque peu supérieurs aux erreurs possibles de l'expérimentation et devront donc encore être regardés d'un peu plus près.

Afin de ne pas nuire à la clarté de la figure je n'y ai pas représenté les observations relatives au sulfate de cuivre. Elles sont rendues par la formule $47\, e^{-2pz}$, où $p = 0,090$. La différence entre les valeurs de p calculées de cette manière pour les deux sels est moindre que la limite des erreurs d'observation. Si pour d'autres sels nous ne trouvons pas d'écarts à cette règle, nous pourrons établir la loi suivante pour l'absorption des vibrations Hertziennes dans des solutions salines aqueuses: *des solutions de même conductibilité absorbent avec la même intensité des vibrations de même période.*

M. E. Cohn a déjà fait observer [1]) qu'une pareille loi n'existe pas pour des vibrations lumineuses. La grande différence qui existe ainsi entre l'absorption des vibrations lumineuses et celle des vibrations électriques peut encore s'exprimer d'une autre manière. D'après la théorie de la dissociation électrolytique, il faut que des solutions étendues contenant des quantités équivalentes d'un ion coloré absorbent avec la même intensité la lumière de cette couleur. C'est ce que M. Ostwald a en effet pu constater. Mais comme des solutions équivalentes de diverses combinaisons d'un même ion coloré peuvent avoir des conductibilités *très différentes,* on voit que les solutions peuvent se comporter de manières très différentes par rapport aux deux espèces de vibrations.

3. Les valeurs trouvées pour p, ainsi que les données obtenues au précédent chapitre, nous permettront de comparer l'absorption observée avec celle que l'on déduit de la théorie. Nous allons y revenir.

Les résultats obtenus jusqu'ici peuvent être résumés comme suit:

1°. Pour des vibrations électriques dont la longueur d'onde est 6,5 m., l'intensité des vibrations s'abaisse à $1/e^{\text{me}}$ de sa valeur primitive lorsque l'épaisseur de la couche liquide traversée est de 5,1 cm., pour une solution dont $\lambda = 3340 \,.\, 10^{-10}$.

---

[1]) *Wied. Ann.* 45, 59, 1892.

Ce résultat est maintenant indépendant d'une hypothèse nécessaire, faite au premier chapitre.

2°. Dans des solutions aqueuses de même pouvoir conducteur les vibrations de même période subissent la même absorption.

III. Mesures de l'absorption des vibrations électriques de diverses périodes dans des électrolytes différamment concentrés.

1. Je me suis proposé de chercher de quelle manière l'absorption dépend de la concentration de la solution et de la longueur d'onde des vibrations incidentes. A cet effet j'ai déterminé, pour deux périodes vibratoires différentes, le coefficient d'absorption dans des solutions dont le pouvoir conducteur variait de $3500 . 10^{-10}$ à $40000 . 10^{-10}$.

2. *Appareil.* Sauf quelques modifications de moindre importance, l'appareil dont je me suis servi était le même que pour les expériences précédentes.

3. *Fil conducteur.* Dans des expériences où la longueur d'onde était de 6,6 m. je me suis servi du même fil conducteur que précédemment, pour transporter les vibrations du vibrateur à la cuve. En venant du vibrateur ce fil traversait un long corridor d'où il revenait par un grand détour dans la chambre où étaient installés les instruments. En voulant employer la même conduite pour des ondes de plus de 8 m., j'ai observé des perturbations analogues à celles que M. v. Geitler [1]) a étudiées; elles se traduisaient dans mes expériences par des irrégularités dans la courbe d'interférence de Bjerknes. J'ai donc été obligé de construire une conduite meilleure. La première tentative échoua. Le fil était tendu soigneusement dans le jardin du laboratoire, et revenait, après un long circuit, parallèlement à la direction de départ dans la chambre d'observation, d'où il pénétrait, après un nouveau détour perpendiculaire, horizontalement dans un corridor. C'est sur cette dernière portion du fil que je déplaçais le pont pour mesurer la courbe d'inter-

---

[1]) *Wied. Ann.*, 49, 184, 1893.

férence. Une des extrémités de cette portion horizontale était assez rapprochée du vibrateur. Il est probable que cette dernière circonstance, jointe au double changement de direction, étaient cause des résultats peu satisfaisants que j'ai obtenus avec cette conduite. Ce n'est qu'après avoir installé le vibrateur dans un petit bâtiment isolé, et après avoir tendu le fil en ligne droite, que les résultats sont devenus convenables. Les deux fils horizontaux s'étendaient maintenant dans un plan horizontal jusqu'au point extrême où se plaçait le pont pour la détermination de la courbe d'interférence. La portion restante de la double conduite, qui ne servait qu'à amortir les ondes qui dépassaient le pont pendant les mesures, ne devait évidemment pas être installée avec les mêmes précautions.

4. *Mesures d'absorption.* Les observations d'absorption ont été effectuées dans la même cuve que précédemment et par la même méthode. La diminution de l'énergie des vibrations dans l'électrolyte se déterminait toujours en déplaçant dans le liquide, le long des deux fils parallèles, deux petites bouteilles de Leyde reliées au bolomètre. Dans les tableaux suivants on verra sur quelles distances les bouteilles ont été déplacées.

Le résultat final d'une série est le plus souvent la moyenne de 3×4 séries d'observations séparées, parfois même de 4×4.

Comme tantôt j'appelle coefficient d'absorption la valeur de p dans l'expression Ae^{-2pz}, où A est l'énergie incidente et z l'épaisseur de la couche liquide traversée par l'onde.

5. *Mesures avec l'onde de* 6,6 *m*. (décrément logarithmique $\gamma = 0{,}31$); épaisseur du fil 0,70 mm. La diminution de l'énergie dans le liquide est donnée par la „déviation observée". Sous „déviation calculée" j'ai communiqué les valeurs calculées au moyen de la formule exponentielle, où j'ai donné à p la valeur la mieux appropriée. Ces valeurs de p sont communiquées au bas du tableau. Dans la dernière colonne j'ai placé la différence entre les valeurs observées et calculées.

	$\lambda = 3480.10^{-10}$			$\lambda = 8100.10^{-10}$		
Epaisseur traversée.	Déviation observée.	Déviation calculée.	Différence.	Déviation observée.	Déviation calculée.	Différence.
0	46,3	46,3	0,0	35,0	35,0	0,0
2,5	28,5	29,3	— 0,8	14,7	15,3	— 0,6
5	17,7	18,5	— 0,8	6,8	6,7	+ 0,1
7,5	11,7	11,7	0,0	2,3	3,0	— 0,7
10	8,5	7,4	+ 1,1	0,7	1,3	— 0,4
15	4,5	3,0	+ 1,5			
20	1,6	1,1	+ 0,5	0,3	0	+ 0,3
47	0	0	0,0	0	0	0,0
$p =$	0,091			$= 0,165$		

	$\lambda = 14600.10^{-10}$			$\lambda = 28000.10^{-10}$		
Epaisseur traversée.	Déviation observée.	Déviation calculée.	Différence.	Déviation observée.	Déviation calculée.	Différence.
0	22,6	22,6	0,0	13,9	13,9	0,0
1	14,3	14,3	0,0	7,8	7,6	+ 0,2
2	8,1	8,9	— 0,8	4,2	4,2	0,0
3	4,8	5,6	— 0,8	1,9	2,3	— 0,4
4	3,6	3,5	+ 0,1			
6	0,9	1,4	— 0,5			
10	0,1	0,2	— 0,1	0,5	0,6	— 0,1
30	0	0	0,0	0	0,0	0,0
$p =$	0,231			$= 0,300$		

6. *Mesures avec l'onde de* 11,8 *m.* [1]) ($\gamma = 0,38$);
épaisseur du fil 0,83 mm.

	$\lambda = 11400.10^{-10}$			$\lambda = 16000.10^{-10}$		
Epaisseur traversée.	Déviation observée.	Déviation calculée.	Diffé-rence.	Déviation observée.	Déviation calculée.	Diffé-rence.
0	43,0	43,0	0,0	33,0	33,0	0,0
1	34,5	32,8	+ 1,7	22,5	23,6	— 1,1
2	25,5	25,1	+ 0,4	19,0	16,8	+ 2,2
3	19,7	19,1	+ 0,6	11,5	12,0	— 0,5
6	7,2	8,5	— 1,3	4,5	4,4	+ 0,1
9	3,0	3,8	— 0,8	3,5	1,6	+ 1,9
19	0,3	0,3	0,0	0	0,1	— 0,1
$p =$	0,135			= 0,170		

[1]) Cette longueur d'onde a été déterminée par la méthode de M. BJERKNES. Elle a d'ailleurs encore été contrôlée en déduisant la durée d'une vibration des dimensions du vibrateur au moyen de la formule $2\pi\sqrt{L.C.}$ Pour déterminer le coefficient de self-induction je me suis servi de la formule de M. MASCART. La capacité C je l'ai mesurée directement.

	$\lambda = 20600 . 10^{-10}$			$\lambda = 29800 . 10^{-10}$		
Epaisseur traversée.	Déviation observée.	Déviation calculée.	Différence.	Déviation observée.	Déviation calculée.	Différence.
0	51,0	51,0	0,0	47,7	46,5	+ 1,1
1	33,7	34,0	— 0,3	28,0	28,7	— 0,7
2	22,7	22,7	0,0	18,0	17,7	+ 0,3
3	19,3	15,1	+ 4,2	14,3	10,9	+ 3,4
6	7,3	4,5	+ 2,8	5,7	2,6	+ 3,1
9	3,3	1,3	+ 2,0	1,4	0,6	+ 0,3
19	0	0,0	0,0	0	0,0	0,0
$p =$	0,200			= 0,240		

$\lambda = 40000 . 10^{-10}$			
Epaisseur traversée.	Déviation obsérvée.	Déviation calculée.	Différence.
0	27,1	27,1	0,0
1	15,9	15,3	+ 0,6
2	7,9	8,7	— 0,8
3	4,9	4,9	0,0
6	1,5	0,9	+ 0,6
9	0	0,2	— 0,2
19	0	0,0	0,0
$p =$	0,285		

7. *Influence de la résistance des fils.* La théorie de la propagation d'ondes électriques le long de fils conducteurs nous apprend que, dans

quelques cas, e. a. quand les fils parallèles ont une grande résistance, les lignes de force électriques ne sont plus perpendiculaires à la surface des fils. Il résulte immédiatement de là qu'une partie de l'énergie qui se propage se transforme alors en chaleur, de sorte qu'alors le coefficient d'absorption fourni par l'expérience n'est pas exactement celui de l'électrolyte. Il est toutefois facile de se convaincre par le calcul que, dans notre cas, les erreurs provenant de cette cause sont inférieures à la limite des erreurs possibles. On est donc en droit d'attendre que dans mes expériences le coefficient d'absorption ne sera pas influencé par une variation de l'épaisseur du fil. C'est ce que j'ai d'ailleurs pu constater par une expérience de contrôle directe [1]), où j'ai remplacé dans la cuve, et jusqu'à 60 cm. environ en avant de celle-ci, les fils de 0,70 mm. de diamètre par des fils plus gros, dont le diamètre était de 2,64 mm. La longueur d'onde était 6,6 m. comme précédemment et le pouvoir conducteur $\lambda = 3800 . 10^{-10}$. J'ai trouvé

Mesures avec des fils épais.

$\lambda = 3800 . 10^{-10}$

Epaisseur traversée.	Déviation observée.	Déviation calculée.	Différence.
0	56,8	57,2	— 0,4
2,5	37,2	36,0	+ 1,2
5	22,4	22,7	— 0,3
7,5	14,0	14,3	— 0,3
10	7,3	9,0	— 1,7
15	2,5	3,6	— 1,1
31	0,0	0,2	— 0,2
40	0,0	0,0	0

$p = 0,093$.

[1]) Ces mesures étaient déjà effectuées quand M. Drude publia (*Ber. d. Sächs. Gesellsch. d. Wiss.*, pp. 318 et 320, 1896) des expériences, d'où résulte que



La représentation graphique des mesures relatives aux mêmes ondes et avec des fils *minces* (5) nous apprend qu'à la conductibilité 3800.10^{-10} correspond $p = 0,096$. Tenant compte des erreurs possibles, c'est la valeur que nous venons de trouver pour p avec des fils *épais*. Les résultats obtenus aux §§ 5 et 6 ne sauraient donc être entachés d'une erreur systématique, dépendante du diamètre du fil.

8. *Résultats*. Je désire regarder d'un peu plus près quelques uns des résultats qui se déduisent des observations communiquées.

a. On pourrait se demander comment varie, pour une longueur d'onde donnée, le coefficient d'absorption avec le pouvoir conducteur? Au point de vue théorique il m'a paru intéressant d'examiner jusqu'à quel point la proportionnalité entre p et $\sqrt{\lambda}$ est vérifiée. A cet effet j'ai placé dans les tableaux suivants les valeurs de $\frac{p}{10^3\sqrt{\lambda}}$, déduites des observations communiquées aux §§ 5 et 6.

Longueur d'onde 6,6 *m*.

p	$\lambda.10^{10}$	$\frac{p}{10^3.\sqrt{\lambda}}$
0,091	3480	0,154
0,165	8100	0,183
0,231	14600	0,191
0,300	28000	0,179

l'indice de réfraction des vibrations électriques n'est pas modifié par la réduction de l'épaisseur du fil de 1 mm. à $^1/_2$ mm. (distance des fils 18 mm.). M. Drude n'a toutefois pas fait, à ma connaissance, des expériences directes sur l'influence du diamètre sur l'absorption.

Longueur d'onde 11,8 *m.*

p	$\lambda.10^{10}$	$\frac{p}{10^3.\sqrt{\lambda}}$
0,135	11400	0,126
0,170	16000	0,134
0,200	20600	0,139
0,240	29800	0,139
0,285	40000	0,142

Considérant les nombres placés dans la dernière colonne, nous voyons que dans les deux tableaux ces nombres sont à peu près constants aux concentrations les plus élevées, de sorte que dans les limites de l'expérimentation, *pour une longueur d'onde donnée le coefficient d'absorption est approximativement proportionnel à la racine carrée du pouvoir conducteur.*

Si l'on représente graphiquement les observations on obtient la fig. I (pl. I).

b. Une seconde question que l'on pourrait se poser est la suivante: étant données une certaine longueur d'onde et une certaine conductibilité, avec le coefficient d'absorption correspondant, comment faudra-t-il faire varier le pouvoir conducteur, pour que l'absorption ne change pas quand la longueur d'onde augmente? La réponse à cette question est donnée par le tableau suivant. A l'aide de la fig. I j'ai déterminé pour 6 valeurs différentes de p les valeurs correspondantes de λ, et j'ai calculé pour chacune des ondes la valeur de l'expression $\frac{\lambda}{l}.10^{10}$.

	Longueur d'onde 6,6 *m.*		*Longueur d'onde* 11,8 *m.*	
p	$\lambda.10^{10}$	$\frac{\lambda}{l}.10^{10}$	$\lambda.10^{10}$	$\frac{\lambda}{l}.10^{10}$
0,120	5000	758	10000	847
0,150	7000	1060	13000	1100
0,180	9300	1410	17400	1470
0,210	12200	1850	23200	1970
0,240	16200	2450	29800	2520
0,270	21600	3270	37400	3170

Tenant compte des erreurs possibles on reconnaît que, pour des concentrations pas trop faibles, on a approximativement la règle suivante: *l'absorption reste la même si l'on fait varier dans le même rapport la longueur d'onde et le pouvoir conducteur de la solution.*

Dans un diagramme dont les coordonnées sont λ et l, il faut donc que les points qui correspondent à un même p soient sensiblement placés sur une droite passant par l'origine; on reconnaît à la fig. II que cette condition est assez bien remplie.

c. La variation de l'absorption de l'énergie avec le pouvoir conducteur se reconnaît à la représentation graphique fig. III. J'y ai dessiné les courbes relatives à $\lambda.10^{10} = 5000$ jusqu'à 25000 et $l = 6,6$ m., donnant l'intensité à des distances différentes dans le liquide.

d. Les conséquences *a* et *b* combinées nous apprennent que les distances, auxquelles les intensités des vibrations de longueurs d'onde différentes s'abaissent à $1/e^{me}$ de la valeur primitive, sont proportionnelles à la racine carrée de la longueur d'onde.

9. *Conclusion.* Bien que je me sois permis de tirer déjà quelques conclusions de mes mesures, je crois cependant devoir insister sur la nécessité de les confirmer d'une autre manière. On ne peut en effet nier que plus d'une circonstance vient troubler les mesures. En particulier il se pourrait qu'au simple mouvement de l'électricité (déter-

miné par $l = 11,8$ et $\gamma = 0,30$), que nous considérons comme existant seul, il vienne s'en superposer d'autres; et il ne serait pas impossible non plus que ces mouvements superposés varient pendant les expériences. L'écart trouvé au bas des tableaux du § 6 entre les colonnes „déviation calculée" et „déviation observée", pour $\lambda = 20000 . 10^{-10}$ et $\lambda = 29800 . 10^{-10}$, doit probablement être attribué à de pareilles circonstances. Il est en effet remarquable que là les „différences" sont plus grandes que pour des concentrations plus fortes ou plus faibles, bien que les écarts *puissent* encore être attribués à des erreurs fortuites.

Je dirai encore quelques mots de la manière dont je me propose de faire des expériences de contrôle. On peut dire que les bouteilles de Leyde forment avec le bolomètre un instrument indifférent. Quelle que soit leur période vibratoire, toutes les ondes électriques sont notées par le bolomètre. On pourrait maintenant remplacer les bouteilles de Leyde par un autre dispositif. Si l'on place par exemple dans le liquide un résonateur isolé, s'accordant avec la période des vibrations dont on se propose de déterminer l'absorption, on n'aura plus un instrument indifférent. Le résonateur ne sera alors très sensible que pour les vibrations correspondant à sa propre période. Il sera évidemment possible de mesurer au bolomètre l'intensité du mouvement vibratoire provoqué dans le résonateur, et cette intensité donnera la mesure des forces agissant sur le résonateur. Des expériences préliminaires m'ont déjà convaincu de la possibilité d'effectuer des mesures par cette méthode, mais des recherches ultérieures devront décider si les résultats ainsi obtenus peuvent être facilement interprêtés [1]).

---

[1]) J'ai écrit ces dernières pages (pp. 14—27) en septembre 1896. A cette époque je fixai mon attention sur le rayonnement dans un champ magnétique, et comme je fus attaché à l'Université d'Amsterdam en décembre 1896, je n'ai plus eu l'occasion de continuer mes recherches relatives aux ondes électriques.

De nouvelles recherches étaient pourtant nécessaires, car, bien qu'il existe en partie un bon accord entre les résultats obtenus et la théorie de Maxwell, cet accord n'existe pas au point de vue des valeurs *absolues*. Cet écart ne saurait être attribué à des erreurs fortuites. C'est pourquoi M. Eichenwald, sur les conseils de M. E. Cohn, a continué ces recherches au laboratoire de Strasbourg, et les a étendues à des longueurs d'onde plus petites. Les résultats de ses expériences (*Wied. Ann.*, 62, 571, 1897) s'accordent avec la théorie de Maxwell aussi parfaitement qu'il est permis d'attendre de telles recherches.

EXPÉRIENCES RELATIVES A L'ACCUMULATION
DES BACTÉRIES DE L'URÉE.
DÉCOMPOSITION DE L'URÉE PAR L'URÉASE ET PAR CATABOLISME.

PAR

M. W. BEIJERINCK.

Dans la phase actuelle du développement de la microbiologie, que l'on pourrait appeler „la phase systématique", parce que, comme dans toute science en voie de formation, on s'y occupe de reconnaître et de classer les matériaux fournis par la nature, les expériences relatives à l'accumulation des microbes ont une importance toute particulière. Elles ont pour but d'isoler et de développer d'un mélange d'organismes les plus divers les espèces et variétés adaptées à certaines conditions vitales, déterminées d'avance. Il se forme ainsi des amas semblables à ceux que la nature présente en quelque sorte d'elle-même, soit dans les fermentations naturelles, soit dans les maladies microbiennes, dont l'étude a servi de base au développement de la bactériologie moderne. Mais dans l'accumulation scientifique on exclut tout ce qu'il y a de fortuit dans l'accumulation naturelle, pour le remplacer par des facteurs déterminés [1]).

Une propriété remarquable, commune aux accumulations scientifiques et naturelles, consiste en ce que les amas qui en résultent ne sont pas constitués par une variété unique de microbes, comme cela est toujours le cas quand on part d'une colonie pour faire de nouvelles cultures, mais ils se composent de toutes les variétés que l'on rencontre dans la matière

[1]) Les „expériences d'accumulation" ne sont pas seulement importantes au point de vue scientifique, mais encore au point de vue pédagogique. Je me propose de publier plus tard un aperçu de toutes les expériences de cette sorte qui se pratiquent dans mon laboratoire aux exercices de bactériologie.



employée pour infecter, et qui peuvent se développer dans les conditions choisies. De cette manière nous apprenons à connaître les espèces non seulement dans quelques variétés spéciales, mais encore au point de vue de leur variabilité, ce qui est de toute importance pour la diagnose. Cette importance est même telle, que l'on peut prétendre que toute détermination microbienne doit s'appuyer sur une expérience d'accumulation.

Nos connaissances des conditions vitales de la plupart des microbes sont cependant si imparfaites que, dans beaucoup de ces épreuves, nous n'arrivons jusqu'ici qu'à une augmentation relative de la forme désirée, sans que les autres espèces disparaissent complètement de la culture, et même cette augmentation ne s'observe-t-elle souvent qu'à un moment déterminé de l'expérience, tandis qu'à des époques antérieures ou postérieures ce sont d'autres formes qui prédominent. Il résulte de là que nous pouvons diviser les expériences d'accumulation en „parfaites" et „imparfaites"; les premières conduisent à une espèce unique, avec toutes les variétés qui y appartiennent. On ne connaît jusqu'ici qu'un petit nombre de pareilles „expériences parfaites d'accumulation", mais il est certain qu'elles augmenteront à mesure que nos connaissances s'étendent, car il s'agit d'une question touchant au cœur même de la bactériologie. Et il est à espérer que cela sera bientôt généralement reconnu, car le champ des investigations est étendu.

Dans les pages suivantes je me propose de décrire une pareille expérience d'accumulation parfaite, basée sur l'emploi de l'urée. J'y rattacherai quelques observations relatives à la flore de l'urée en général, ainsi qu'à la biochimie de la décomposition de l'urée.

Dans ces recherches j'ai été secondé avec beaucoup de zèle par M. A. VAN DELDEN, qui s'est chargé en même temps de faire les photographies.

1. *Historique.*

Bien que la présence d'urée dans les substances nourricières les plus différentes occasionne avec beaucoup de facilité l'accumulation de certaines bactéries décomposant l'urée, personne jusqu'ici n'a essayé d'y baser une expérience d'accumulation scientifique. Une connaissance superficielle de la littérature pourrait cependant faire croire le contraire, puisque M. VAN TIEGHEM, un des premiers investigateurs de la flore de

l'urée, en a certainement et avec intention poursuivi l'accumulation [1]). C'est ainsi qu'il a exposé à l'air libre, dans des bocaux ouverts, de l'urine ou un liquide nourricier (de l'eau de levûre à 2,5 %) contenant 1 1/3 % d'urée, où, par l'infection spontanée par des germes atmosphériques il observa, parmi d'autres formes de décomposition, dans quelques cas l'hydratation de l'urée avec formation de carbonate d'ammoniaque. Il inocula le ferment de ces derniers bocaux dans d'autres remplis du même liquide nourricier encore intact, et il y observa alors des phénomènes de décomposition encore plus intenses. Il prétend que dans ces conditions il obtenait exclusivement des cultures d'urocoques, en quel cas son expérience serait en effet une expérience d'accumulation parfaite. Mais, quand j'ai repris les épreuves de M. VAN TIEGHEM, exactement d'après ses propres préceptes, ou, dans d'autres cas, en recourant aux matériaux où naissent et se développent les germes qui se rencontrent dans l'atmosphère, c. à d. en infectant directement avec la poussière du sol, ou même avec de l'urine en voie de décomposition, pour éviter ainsi ce qu'il y a de trop fortuit dans une infection par l'air, je n'ai jamais obtenu le résultat décrit par lui. Il est vrai que dans ces expériences j'observais régulièrement une décomposition de l'urée, mais, à côté de plusieurs saprophytes inactifs, je reconnaissais la présence de plusieurs bactéries bacillaires de l'urée; tandis que les urocoques n'étaient présents qu'en quantité si minime, que je n'ai pas pu les découvrir. Comment M. VAN TIEGHEM n'a trouvé dans ses cultures que des chaînes de micrococques, dont il donne des reproductions, voilà ce que je ne puis comprendre. La condition essentielle de l'accumulation scientifique de l'*Urococcus ureae* COHN, dont il s'agit ici, notamment l'emploi convenable d'une basse température, lui était inconnue.

Voilà d'ailleurs pourquoi M. MIQUEL, le monographe des bactéries de l'urée, qui connaissait très bien le travail de M. VAN TIEGHEM, n'a pas jugé nécessaire de suivre sa méthode.

Cependant M. MIQUEL, malgré une étude de plusieurs années des bactéries de l'urée, n'a pas compris la haute importance des expériences d'accumulation, et il est remarquable que pour isoler les bactéries il ne reconnaisse même pas la moindre utilité aux accumulations

---

[1]) Recherches sur la fermentation de l'urée et de l'acide hippurique. Thèse nº. 256, Paris 1864, pp. 26, 29. L'acide hippurique ne se décompose pas par l'uréase, mais bien sous l'action de certaines bactéries.



naturelles. Dans l'édition complète de ses travaux sur ce sujet [1]) on peut lire p. ex.: „D'abord, où doit on rechercher ces ferments? Il peut paraître rationnel et d'une bonne pratique d'aller à leur rencontre, soit dans les urines déjà fermentées, soit dans les liquides des vidanges; en un mot, dans les endroits où leur existence est facilement décelée par l'odeur. Cependant cette façon d'opérer me paraît défectueuse; si les urines fermentées peuvent présenter un ou plusieurs microbes, agents de l'hydratation énergique de l'urée, ces microbes y sont pourtant peu variés.... Je préfère, pour ma part, attendre que les ferments de l'urée se présentent spontanément à moi, soit dans le cours des analyses microscopiques des eaux, soit dans les analyses bactériologiques de l'air et du sol." Et à la page 17 du même livre: „J'ai déjà dit qu'il était préférable de rechercher les ferments ammoniacaux parmi les organismes vulgaires de l'air, du sol et des eaux, présentés par le hasard à l'observateur, plutôt que de tenter de les isoler des urines ou des matières de vidange en fermentation."

Pour reconnaître les microbes de l'urée, il introduit les colonies à étudier dans de la gélatine de bouillon de viande avec 2 % d'urée, où les bactéries qui décomposent l'urée forment du carbonate de calcium, se reconnaissant comme une poudre cristalline blanche à l'intérieur des colonies ou dans leur voisinage, phénomène que ne présentent pas les espèces ordinaires. Sur une pareille substance nourricière il apporte maintenant, si je comprends bien, tous les microbes possibles, jusqu'à ce qu'il rencontre dans le nombre une bactérie de l'urée, ce qui est évidemment un procédé extraordinairement long.

Pour défendre cette méthode, M. MIQUEL rappelle la difficulté qu'il y a à isoler des liquides en question les formes qui agissent faiblement sur l'urée, puisque ces formes sont complètement refoulées par les autres plus fortes, tandis qu'il reste un grand nombre d'espèces inactives qui compliquent l'isolement des bactéries de l'urée proprement dites.

Dans mon expérience d'accumulation que je décrirai tout à l'heure, ces arguments sont complètement écartés, car au commencement se développent une série de formes faibles, puis viennent les formes fortes; d'autre part, dès le commencement de l'expérience, et par la présence de l'urée même, toutes les espèces inactives sont arrêtées dans leur dévelop-

---

[1]) Etude sur la fermentation ammoniacale et les ferments de l'urée, p. 13, Paris, chez CARRÉ et NAUD, 1898. Reproduit des „Annales de Micrographie".

pement et finalement refoulées par la concurrence des bactéries décomposantes. Je ferai déjà dès maintenant remarquer que je dois ce résultat à l'observation, que la plupart des véritables bactéries décomposantes peuvent résister à une concentration en urée du liquide nourricier beaucoup plus élevée que celle qu'elles peuvent décomposer, et résistent aussi à une concentration beaucoup plus élevée en carbonate d'ammoniaque que celle qu'elles sont en état de produire; enfin, les espèces ordinaires, qui ne décomposent pas l'urée, du moins la plupart d'entre elles, sont plus sensibles aux hautes concentrations d'urée et de carbonate d'ammoniaque que les urobactéries elles-mêmes, ce que M. MIQUEL a pourtant décidément contesté.

Les autres auteurs qui se sont occupés de l'étude des bactéries de l'urée, tels que MM. VON JACKSCH, LEUBE et SCHERIDAN LEA n'ont, pas plus que M. MIQUEL, fait des expériences d'accumulation de ces organismes.

On voit donc que des expériences d'accumulation de bactéries de l'urée, conduisant à des espèces déterminées, n'ont pas été décrites jusqu'à présent de telle façon qu'elles puissent être répétées avec succès.

2. *Généralités sur les expériences d'accumulation avec l'urée.*

Une étude systématique de ce sujet apprit que jamais les microbes ne décomposent l'urée, en présence des phosphates et des autres sels nourriciers nécessaires, si elle n'est pas accompagnée d'une source spéciale de carbone. Si on inocule par exemple, dans une solution aqueuse d'urée, contenant une quantité convenable de phosphate de potassium et de sels minéraux, les matériaux les plus divers contenant des bactéries de l'urée, ou ces bactéries en cultures pures, non seulement on n'observera pas de décomposition de l'urée, mais même pas le moindre développement de microbes.

L'addition d'une autre source de carbone quelconque, pourvu qu'elle n'appartienne pas aux substances aromatiques, en fait un liquide nourricier pour les bactéries qui décomposent l'urée [1]). Même l'acide oxa-

[1]) Je dois faire à ce sujet une remarque importante: ce que je dis ici n'est vrai que quand il s'agit des premières inoculations faites avec les matériaux mentionnés. Le transport de cette première inoculation dans un liquide alimentaire identique ne provoque jamais l'hydratation de l'urée, sauf dans le cas où il y a des peptones dans ce liquide. Il ne semble pas exister d'exception à cette règle inattendue, sur laquelle j'espère revenir à une autre occasion.



lique, la source de carbone qui se prête le moins à la nourriture des microbes, ne fait pas exception à cette règle. C'est ainsi que dans une solution dont la composition était la suivante:

100	parties	d'eau
5	„	d'urée
1	„	d'oxalate d'ammonium
0,025	„	de KH^2PO^4,

et qui avait été infectée avec de la terre arable, je reconnus qu'un peu plus de 2% de l'urée étaient décomposés, lorsqu'elle était maintenue pendant 10 jours à 30° C. [1]).

J'obtins le même résultat en remplaçant l'oxalate d'ammonium par 1 % d'acétate de sodium, ce qui prouve que l'urée satisfait temporairement très bien au besoin d'azote de certains microbes de l'urée.

Quand l'oxalate d'ammonium fut remplacé par 1 % de sel de seignette (tartrate double de potassium et de sodium), je reconnus encore que finalement 2 % de l'urée étaient changés en carbonate d'ammonium. En prenant 1 % de citrate d'ammonium la décomposition atteignait 3 %, et enfin, avec du malate d'ammonium, 4 % de l'urée primitivement présente étaient transformés. Dans chacun de ces cas on obtenait une ou deux formes d'urobactéries, qui paraissaient caractéristiques pour la source de carbone. Mais, comme il a été observé dans la note de la page précédente, ces microbes disparaissent des cultures par des transports successifs dans le même liquide.

On voit que dans aucune des solutions en question les 5 % d'urée n'étaient complètement décomposés, et il existe certainement une relation entre la valeur nutritive de la source de carbone introduite et la quantité d'urée transformée.

Quand la quantité d'urée primitivement présente était inférieure à la quantité transformable, la décomposition était complète. Tel était le cas dans une solution de von Jacksch [2]) (dont 100 parties contiennent 0,025 de KH^2PO^4, 0,005 de $MgSO^4$, 0,5 de sel de seignette et 0,1

---

[1]) Pour des considérations et des expériences relatives à la valeur nutritive d'une combinaison et à sa structure chimique, et dont la portée semble assez générale, voir F. J. Dupont et S. Hoogewerff, *Maandblad voor Natuurwetenschappen*, 1876, p. 1.

[2]) *Zeitschr. f. physiolog. Chem.*, 5, 395, 1881.

d'urée), et dans une autre contenant, sur 100 parties d'eau, 0,09 de KH^2PO^4. 0,2 de $CO^3(NH^4)^2$, 0,25 d'asparagine, 1 d'urée; toutes deux avaient été infectées avec de la terre arable et maintenues pendant 10 jours à 28° C. Mais dans ces cas aussi les transports dans le même liquide nourricier ne pouvaient être réitérés sans que la culture perdît totalement son pouvoir d'hydratation.

L'examen bactériologique de tous les liquides précédents a fait connaître que jamais on n'y trouve les espèces de bactéries qui, dans des conditions nutritives plus avantageuses, sont en état de transformer en carbonate d'ammonium des quantités d'urée beaucoup plus considérables, telles que l'*Urobacillus pasteurii* et l'*Urococcus ureae*. Mais quand je commençais par employer une meilleure solution nourricière, contenant à côté de l'urée des peptones, par exemple du bouillon de viande, la même infection ne transformait pas moins de 10 à 12% d'urée en peu de jours, et les transports successifs dans ce liquide alimentaire n'occasionnaient pas du tout la perte du pouvoir hydratant observée dans les cas déjà considérés, mais produisaient des cultures d'une force fermentative constante.

Ce résultat remarquable m'a engagé à soumettre cette dernière expérience à un examen approfondi. Cet examen apprit que toujours, à la fin de l'expérimentation, et même déjà après une couple de transports des cultures jeunes, on obtient une végétation pure de la plus active de toutes les bactéries de l'urée, notamment de l'*Urobacillus pasteurii* MIQUEL, tandis que dans les cultures jeunes se montrent passagèrement, mais avec une grande régularité, une série de bactéries moins actives. Il suit de là que toutes ces bactéries doivent être universellement répandues et très communes dans nos alentours, bien que jusqu'ici on ne leur ait accordé que peu d'attention, ou qu'elles soient restées complètement inconnues.

Mais avant de décrire cette expérience, je veux dire quelques mots de l'examen qualitatif et quantitatif de la décomposition de l'urée.

3. *Examen de la décomposition de l'urée. Phénomène de l',,irisation''.*

Pour poursuivre régulièrement la transformation de l'urée dans les liquides de culture, il suffit de déterminer la quantité de ce corps disparue par titrage du carbonate d'ammoniaque formé. D'après la formule $CH^4N^2O + 2H^2O = CO^3(NH^4)^2$, 60 g. d'urée donnent naissance à

90 g. de carbonate d'ammoniaque. Si ce carbonate est dissout, 2000 cm.³ d'acide normal sont nécessaires pour le neutraliser. Si donc 100 cm.³ d'un liquide nourricier à urée, primitivement neutre, exigent 100 cm.³ d'acide normal pour leur neutralisation, cela veut dire que 3 g. d'urée ont été transformés en 4,5 g. de carbonate d'ammoniaque; de sorte que la disparition de 1% d'urée correspond à 33,3 cm.³ d'acide normal. Pour le carbonate d'ammonium on peut admettre que 1 g. exige environ 22 cm³. d'acide normal pour sa neutralisation. Le sel du commerce se transforme pourtant à la longue, en donnant naissance à du carbonate acide (CO^3NH^5), du sesquicarbonate ($C^3O^9N^4H^{18}$) et du carbamate ($CO^2N^2H^6$). Par là l'alcalinité se modifie, de sorte que, du carbonate d'ammoniaque dont je me suis servi, 1 g. n'était pas neutralisé par 22 cm³. mais par 15 cm³. d'acide normal. On doit nécessairement tenir compte de cette circonstance et titrer ce soi disant „carbonate d'ammoniaque" avant de l'employer.

Bien que dans les expériences avec des bactéries de l'urée on perde toujours beaucoup de carbonate par évaporation des flacons bouchés à l'ouate, la précision des estimations n'est pas par là considérablement diminuée, puisque des dizaines, même des centaines de centimètres cubes d'acide normal sont nécessaires pour neutraliser 100 cm³. du liquide de culture. D'ailleurs, l'évaporation est d'autant plus faible que les solutions sont moins concentrées, de sorte que pour les urobactéries peu actives les erreurs sont beaucoup moins grandes que pour les formes très actives.

La réaction sur la présence ou l'absence d'urée dans du bouillon de viande s'effectue, au laboratoire bactériologique, d'une façon simple, basée sur l'emploi d'urobactéries ou d'uréase. Le liquide à analyser, — d'ordinaire un liquide nourricier contenant de l'urée en voie de décomposition et dont on veut déterminer s'il y a encore de l'urée non transformée, — est neutralisé à l'acide chlorhydrique s'il contient du carbonate d'ammonium, et, si la concentration du carbonate était élevée, dilué avec de l'eau pour abaisser la concentration du sel, qui pourrait retarder la décomposition ultérieure de l'urée. On y introduit ensuite une abondante quantité d'urobactéries (de préférence l'*Urobacillus pasteurii* ou l'*Urococcus ureae*), et on l'expose dans un bain d'eau à une température de 45—50° C. S'il reste encore de l'urée, il se forme au bout de 1 à 2 heures du carbonate que l'on peut titrer de nouveau.

Pour établir si certaines colonies de bactéries sont, oui ou non, en état de décomposer l'urée et, dans le premier cas, déterminer l'intensité

approximative de cette décomposition, on arrive le plus rapidement au but en cultivant sur un milieu solide.

Nous avons dit plus haut qu'à cet effet M. MIQUEL se servaït de bouillon de viande gélatinisé à 2% d'urée, où il reconnaissait les colonies décomposant l'urée par la formation de carbonate de calcium sous forme de poudre cristalline.

Toutefois, la sédimentation de ces cristaux ne commence qu'après plusieurs heures et ne s'effectue que très irrégulièrement; elle dépend des autres substances présentes dans la gélatine de culture, et de plusieurs conditions accessoires incomplètement connues. Il en résulte que cette méthode est de longue durée et incertaine.

Dans une décoction de levûre à gélatine, contenant 2 à 3% d'urée, j'ai trouvé un milieu beaucoup plus convenable pour arriver au but proposé, son emploi nous apprenant déjà au bout de quelques minutes si la décomposition de l'urée s'accomplit ou ne s'accomplit pas, et cela grâce à une réaction particulière, très curieuse, à laquelle je donne le nom de phénomène d'„irisation".

Pour ces expériences il faut que l'eau de levûre soit concentrée et obtenue par décoction de 20 g. de levûre de boulanger dans 100 cm^3. d'eau. Le liquide obtenu d'après les préceptes ordinaires (20 g. de levûre dans 1000 cm^3. d'eau), avec la gélatine ordinaire du commerce, ne présente pas du tout le phénomène d'irisation [1]).

Si l'on prépare une plaque d'une gélatine contenant la bonne décoction de levûre à urée, et qu'on y dépose une particule de carbonate d'ammonium ou une colonie d'une bactérie décomposante, il se précipite non seulement du carbonate de calcium, mais encore, si je ne me trompe, du phosphate de calcium [2]). En tous cas, ce précipité a deux propriétés très remarquables: au commencement de l'épreuve il est absolument amorphe et se dépose exclusivement à la surface de la gélatine, en une couche tellement mince qu'on peut y voir de magnifiques anneaux

---

[1]) Dans quelques cas cependant j'ai rencontré dans le commerce des échantillons de gélatine qui présentaient le phénomène de l'irisation avec du carbonate d'ammonium déjà d'eux-mêmes, c. à d. dans les plaques obtenues par dissolution de cette gélatine dans l'eau pure. Dans de tels échantillons de gélatine, la substance qui produit le phénomène (probablement du phosphate et du carbonate de calcium en combinaison organique) doit être présente déjà dès la fabrication, tandis que d'ordinaire elle y fait défaut et doit être extraite de la levûre.

[2]) Probablement précédé d'une formation de carbamate ($CaC^2O^4N^2H^4$).



de NEWTON. Cette couche „irisante" s'épaississant et s'élargissant graduellement, on observe un changement lent et régulier dans la coloration des anneaux, qui s'étalent en même temps. Après quelques heures se produit aussi dans la profondeur de la gélatine un dépôt blanc et amorphe, qui prend la forme d'une lentille plan-convexe; mais ce nouveau dépôt ne diminue en rien la beauté des couleurs de la surface. Cette surface colorée peut atteindre de grandes dimensions et couvre parfois des décimètres carrés de gélatine. La vitesse d'extension des anneaux dépend directement de l'intensité de la décomposition de l'urée, et permet d'évaluer l'activité des bactéries soumises à l'expérience.

Les bactéries non décomposantes sont sans action sur cette gélatine.

Il me serait impossible de donner en ce moment une explication chimique satisfaisante de ce phénomène d'irisation. Il est probable qu'il se forme une combinaison de phosphate et de carbonate de calcium avec une substance organique, une protéine peut-être, combinaison qui reste dissoute aussi longtemps qu'il existe de l'acide carbonique libre, mais qui se dépose en couche mince à la surface par suite de l'évaporation de cet acide. Je ferai encore remarquer que non seulement du carbonate d'ammonium, mais aussi du carbonate de sodium, déposé sur la plaque de gélatine, occasionne le phénomène de l'irisation; il n'en est pourtant pas ainsi du phosphate de sodium. D'autre part la gélatine à eau de levûre employée présente une réaction faiblement acide, de sorte que la mise en liberté d'acide carbonique pendant le phénomène ne semble pas improbable.

De ce qui précède résulte que la gélatine à levûre est aussi un indicateur convenable pour la recherche qualitative de l'urée au moyen d'uréase. A cet effet on opère de la manière suivante.

On commence par évaporer quelque peu la gélatine à eau de levûre, et on l'étend ensuite avec une quantité du liquide, où l'on se propose de déterminer la présence ou l'absence de l'urée, à peu près égale à la quantité d'eau disparue. On en coule alors une plaque qu'on laisse se solidifier. Si l'on y apporte maintenant en quelque endroit de l'enzyme uréase, ou quelque culture de bactéries à uréase, comme l'*Urobacillus pasteurii* ou les urocoques ordinaires (*Urococcus ureae* COHN)[1], on observe au bout de quelques minutes le phénomène de l'irisation tout autour de

[1]) Ce dernier est très facile à employer dans les laboratoires, parce qu'il se développe parfaitement sur la gélatine de viande ordinaire en se remplissant d'uréase.



l'uréase ou des bactéries, à condition qu'il y ait de l'urée en présence. En dehors de cette substance je ne connais aucun autre corps qui produise dans ces conditions le phénomène de l'irisation.

On peut arriver au même résultat en renversant l'épreuve, c. à d. en introduisant dans la gélatine à décoction de levûre, non de l'urée, mais une grande quantité d'uréase ou de bactéries de l'urée. Si l'on coule une plaque de cette gélatine, on y produira le phénomène de l'irisation en y déposant une goutte d'une solution d'urée ou d'une culture qui en contient. Il va de soi que de cette manière il n'est pas aussi aisé d'examiner une quantité considérable d'une solution pauvre en urée que d'après la première méthode, mais la plaque à uréase permet de comparer facilement un grand nombre de flacons d'épreuve, en admettant toutefois que la teneur en urée ne soit pas trop faible. Des estimations quantitatives sont possibles par les deux méthodes.

4. *Accumulation de l'Urobacillus pasteurii* Miquel.

Je passe maintenant à la description de l'expérience qui m'a conduit au résultat bien net que j'ai communiqué à la fin du § 2. Elle est très simple: à du bouillon de viande, obtenu comme d'ordinaire, on ajoute 10 % d'urée et on fait bouillir, ce qui rend la solution légèrement alcaline. On infecte ensuite ce bouillon avec de la terre fraîche ou pasteurisée au préalable [1]) et on cultive à 23—30° C. Cette expérience a jusqu'ici conduit dans tous les cas, sans exception, après un nombre variable de jours, à une culture d'*Urobacillus pasteurii*, accompagnée au commencement de plusieurs autres espèces de bactéries de l'urée, mais restant finalement à l'état de culture pure.

Dans cette expérience la décomposition de l'urée est assez uniforme et finit toujours par être complète. Il en est encore ainsi quand on introduit 11 à 13 % d'urée au lieu de 10 %. Si la teneur en urée est plus haute une partie reste indécomposée, et pour une teneur de 20 % il ne se transforme plus que 4 % en carbonate.

Des nombreuses épreuves je citerai une seule, pour bien faire voir l'allure de la décomposition de l'urée. A la température de l'optimum, ± 30° C., la vitesse de transformation est très grande; c'est pourquoi j'ai

[1]) La pasteurisation est sans effet sur le résultat final, mais modifie complètement la „préflore" (p. 45).



fait les cultures à 23° C., afin de réduire cette vitesse. Ici comme toujours la proportion de carbonate d'ammonium a été exprimée en centimètres cubes d'acide normal, nécessaires pour la neutralisation de 100 cm^3. du liquide de culture. Voici les titres trouvés:

12 avril:	infection avec de la terre fraîche, titre primitif 0,5 $cm.^3$		
19 „	titre	. . . .	32
23 „	„	. . . .	106
24 „	„	. . . .	280

L'urée a maintenant complètement disparu et il ne s'est amassé pas moins de 13,44 % de carbonate d'ammoniaque. Puisque 10 % d'urée correspondent à 333 cm^3., $1^2/_3$ % d'urée ont disparu par évaporation de 2,5 % de carbonate d'ammoniaque, de sorte qu'il s'est formé en tout 16 % de carbonate. Malgré cette perte considérable, l'expérience ne doit pas être considérée comme peu précise. Il serait d'ailleurs facile, si on le jugeait désirable, d'atteindre une précision plus grande, mais pour notre but cela était parfaitement inutile. Une fois que la décomposition est en train, on peut, comme nous venons de dire, augmenter considérablement la vitesse de transformation en élevant la température jusqu'à 30° C., donc diminuer de beaucoup la durée de l'expérience.

A la fin de l'épreuve le liquide ne contient plus qu'un petit nombre de bactéries, de très minces bâtonnets, parmi lesquels quelques spores rondes isolées. La grande majorité des spores, comme d'ailleurs presque tous les individus vivaces et capables de se développer et reconnaissables sans difficulté au microscope, appartiennent à l'espèce *Urobacillus pasteurii*, tandis que les nombreuses autres espèces, qui à l'origine s'étaient développées parallèlement à la précédente, ont été refoulées dans le cours de l'expérience et sont mortes, à l'exception de leurs spores qui se laissent déceler par la méthode des plaques à gélatine de viande ordinaire, sur lesquelles l'*U. pasteurii* ne se développe pas du tout.

L'expérience conserve, comme je l'ai dit, le même caractère si on élève à 13 % la teneur en urée. Le titrage donne alors jusqu'à 340 cm^3. d'acide normal pour 100 cm^3. de solution, ce qui correspond à la transformation de 11,2 % d'urée en 16,34 % de carbonate d'ammoniaque. Comme dans ce cas encore la transformation de l'urée est complète, il a dû s'évaporer 4,46 % de carbonate, correspondant à 93 cm^3. d'acide normal. S'il n'y avait pas eu de perte de carbonate d'ammonium, l'alcalinité aurait été de 433 au lieu de 340.

Comme on pouvait s'y attendre, eu égard à la quantité très variable de germes d'urobactéries qui se développent au commencement, dans de pareilles infections grossières, l'instant où l'on commence à s'apercevoir de la décomposition de l'urée est lui-même très variable. C'est ainsi que dans des expériences faites à environ 28° C., la transformation commençait:

après 2 jours, dans 3 expériences
„ 4 „ „ 1 expérience
„ 5 „ „ 1 „

Dans toutes ces expériences et dans beaucoup d'autres, toujours avec 10% d'urée, la transformation, une fois commencée, s'achevait à peu près avec la même vitesse; le titre final était de 280 à 290 cm^3. d'acide normal, ce qui correspond à $8\,{}^1/_3$ % d'urée présente encore sous forme de carbonate d'ammoniaque, et à $1\,{}^2/_3$ % d'urée disparue par évaporation du carbonate. L'égalité de la durée de la transformation s'explique par le fait que dans les dernières phases c'est toujours, comme nous l'avons vu, la même bactérie, *U. pasteurii*, qui effectue le travail principal.

Ainsi que je l'ai déjà dit, notre expérimentation peut encore se faire avec de la terre pasteurisée, parce que les spores d'*U. pasteurii*, comme d'ailleurs celles de plusieurs autres espèces d'urobactéries de la „préflore", résistent quelque temps à une température de 95° C., et pendant longtemps à des températures de 80—90° C. En employant pour l'infection des matériaux pasteurisés, le commencement de la décomposition se fait toutefois plus longtemps attendre que si l'on se sert de terre fraîche, ce qui tient certainement à ce que les espèces qui ne forment pas de spores (comme *Urobacillus miquelii*) et les états végétatifs des espèces sporogènes, états que l'on rencontre dans le sol à côté des spores, ont été détruits, ce qui n'est pas sans influence sur l'*U. pasteurii*, qui exige un milieu alcalin pour son développement. Mais nous reviendrons tantôt sur cette différence.

Pour reconnaître et distinguer les urobactéries, M. MIQUEL les a classées en coques qu'il designe par le nom d'*Urococcus*, et en bacilles qu'il appelle *Urobacillus* [1]). Dans le genre physiologique *Urococcus* il classe 9, dans le genre *Urobacillus* 8 espèces, ce qui est assez pratique dans l'état insuffisant de nos connaissances actuelles des relations réelles.

---

[1]) M. MIQUEL a aussi fondé un genre *Urosarcina* avec une seule espèce. Cette espèce appartient toutefois au genre *Bacillus*. Les véritables sarcines décomposant l'urée, dont je dirai quelques mots dans la suite, lui étaient inconnues.



Pour un classement plus détaillé il se base sur l'intensité de la décomposition de l'urée et sur la quantité d'urée qui peut être décomposée en tout, ce qui rappelle la force fermentative et le degré d'atténuation chez les levûres alcooliques. Ici comme là on obtient ainsi des nombres très utiles pour une diagnose définitive, et il est certain que dans beaucoup d'autres cas on pourra se servir avec avantage, pour le diagnostic des microbes, de pareilles propriétés susceptibles d'être mesurées et exprimées numériquement. Il me semble cependant que M. MIQUEL attache trop peu d'importance à la nature des sources d'azote et de carbone, capables d'être assimilées par les diverses urobactéries: ainsi que je l'ai déjà fait observer au § 1, ces sources peuvent même conduire à des espèces particulières d'urobactéries, par des expériences d'accumulation déterminées.

Ce serait aller trop loin que de décrire toutes les formes qui se présentent assez régulièrement dans mon expérience et dont le nombre est assez considérable. Je me contenterai d'en choisir quelques-unes particulièrement remarquables, tant par la régularité avec laquelle on les obtient que par leurs caractères physiologiques. En premier lieu j'ai à citer sous ce rapport l'*Urobacillus pasteurii* lui-même, dont l'activité extraordinaire dans la décomposition de l'urée laisse bien loin derrière elle celle de toutes les autres espèces, et qui attire spécialement l'attention, tant par sa présence inattendue dans toute poussière et toute terre, que par l'impossibilité de se laisser cultiver sur les plaques ordinaires. Je parlerai ensuite de 2 bacilles qui se rencontrent généralement l'un après l'autre au commencement de l'épreuve d'accumulation, mais sont plus tard refoulés des cultures par l'*U. pasteurii*. La première de ces deux espèces, qui ne forme pas de spores, est appelée ici *Urobacillus miquelii*, la suivante, sporogène, *U. leubei*. Enfin je décrirai une sarcine mobile, très intéressante, produisant des spores et par conséquent résistant à la pasteurisation des matériaux employés pour l'infection. Je lui donne le nom de *Planosarcina ureae* [1]). Une fois que j'eus découvert les spores de cette espèce, je pus démontrer aisément que certaines autres sarcines, parmi lesquelles des formes immobiles, sont également sporogènes. Une d'elles, décomposant aussi l'urée, sera considérée d'un peu plus près dans une note au § 8.

---

[1]) Le genre *Planosarcina* a été introduit par M. MIGULA, System der Bakterien, II, 275, 1900. Je me rallie à sa délimitation.

5. *Description de l'Urobacillus pasteurii* MIQUEL.

Cette espèce, la plus active des bactéries de l'urée, a été découverte par M. MIQUEL en 1889; il l'a décrite de telle façon qu'il est possible de la reconnaître aisément [1]). Mais malgré sa grande répartition et son importance indubitable elle est restée assez peu connue, parce qu'elle ne se développe pas sur les terrains de culture ordinaires. Sa croissance ne devient possible que par la présence de carbonate d'ammoniaque libre, et comme la teneur en cette substance peut devenir très élevée sans préjudice pour la bactérie, l'addition d'une quantité suffisante de ce corps à du bouillon de viande gélatinisé fournit un terrain de culture sur lequel se développe très bien la bactérie en question, comme d'ailleurs certaines autres urobactéries, mais où l'on ne rencontre que fort peu des saprophytes ordinaires. Si l'on ajoute encore de l'urée à la substance nourricière la proportion de carbonate, au lieu de diminuer par évaporation, augmente pendant l'expérience, ce qui permet d'arrêter dans leur croissance les microbes les moins actifs et de ne conserver que les *U. pasteurii* et *U. leubei* tout seuls. Ainsi, pour cultiver l'*U. pasteurii*, je me sers de gélatine de viande à 0,3 % de carbonate d'ammoniaque et 2 % d'urée, de sorte qu'au commencement 100 cm^3. de la gélatine liquide sont titrés par environ 6 cm^3. d'acide chlorhydrique normal.

L'ensemencement, sur ce terrain de culture, de gouttes prises d'un bouillon à urée employé pour notre expérience principale permet de déterminer exactement l'instant où l'*U. pasteurii* commence à s'accumuler. Ce moment coïncide avec le commencement de la décomposition de l'urée, décomposition qui n'est d'ailleurs pas mise en train par l'*U. pasteurii* même, mais par d'autres espèces. C'est pourtant un fait remarquable que le développement de l'*U. pasteurii* commence déjà lorsque la quantité de carbonate d'ammonium formée aux dépens de l'urée est encore si faible, qu'une gélatine de culture de même alcalinité n'en permettrait pas la croissance, notamment 0,5—1 cm^3. pour 100 cm^3. de solution. Cela tient probablement à la forte teneur en urée, teneur impossible dans la gélatine (ou l'agar) de culture, parce que 10 % d'urée en empêchent la solidification à froid. C'est aussi pourquoi l'*U. pasteurii* peut très bien s'obtenir à l'état de culture pure dans le bouillon de viande à 10 % d'urée, sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter encore du carbonate d'am-

[1]) Fermentation ammoniacale, p. 39.



moniaque, de sorte que la décomposition de l'urée doit alors être mise en train par cette bactérie même. Il semble donc que pour l'*U. pasteurii* l'urée puisse remplacer, au moins partiellement, le carbonate d'ammonium.

A l'origine les colonies d'*U. pasteurii,* qui se forment sur les solides de bouillon gélatinisé à urée et carbonate d'ammonium, ont l'apparence de plaques transparentes et vitreuses, et se distinguent de celles des autres espèces par la longue durée de leur croissance. Elles atteignent finalement un développement considérable, p. ex. 2 à 3 cm. de diamètre au bout de 2 à 3 semaines, sur des plaques nourricières suffisamment étendues. D'ordinaire la gélatine se liquéfie au bout d'un certain temps, à commencer par le centre de la colonie, et de temps à autre on trouve des colonies qui liquéfient fortement dès le commencement et que l'on pourrait tenir pour une espèce particulière. Elles ne se distinguent toutefois des formes moins liquéfiantes que par leur richesse extraordinaire en spores, et par conséquent aussi en bactéries végétatives mortes, parce que les bâtonnets meurent à la suite de la formation des spores. Or, ce sont précisément ces restes qui occasionnent la liquéfaction [1]). Des inoculations répétées font perdre aux microbes leur pouvoir d'excessive sporulation, donc aussi leur pouvoir de liquéfier la gélatine. Cela provient de ce que l'on transporte toujours plus de bâtonnets végétatifs que de spores, à moins de prendre des précautions spéciales, et beaucoup de ces bâtonnets perdent complètement la propriété de former des spores. Si l'on a soin de pasteuriser la matière avant de l'inoculer, de manière à ne semer que des spores, la sporogenèse et les autres caractères variables de la culture transportée restent beaucoup plus constants [2]).

---

[1]) Le même phénomène s'observe encore chez plusieurs autres bactéries sporogènes, ainsi que chez plusieurs levûres alcooliques, comme *Schizosaccharomyces octosporus*, dont on trouve de plus amples détails dans *Centralbl. f. Bakt. etc.* 2 Abth. Bd. III, 1897, p. 521. A mon avis cette liquéfaction est produite par une modification de la trypsine toujours présente, mais qui ne peut pas sortir par diffusion d'une cellule vivante, mais bien d'une cellule morte.

[2]) Dans mon laboratoire cette méthode est appliquée depuis des années; elle permet aussi de maintenir constantes plusieurs autres espèces de bactéries sporogènes. En 1898 déjà j'ai démontré (*Centralbl. f. Bakt. etc.* 2 Abth. Bd. IV, p. 657) que de cette manière on peut empêcher même la variation des levûres. La règle a une portée considérable et s'applique aussi à d'autres divisions du système naturel.



La longueur et l'épaisseur des bâtonnets varient considérablement avec le terrain de culture. Dans les cultures liquides de bouillon de viande à 10 % d'urée, les microbes sont d'abord gros et mobiles, mais finissent par devenir longs, minces et immobiles. Sur du bouillon de viande à agar, à 2 % d'urée et 0,3 % de carbonate d'ammoniaque, ils sont assez longs (4 à 5 μ p. ex.), et leur grosseur peut atteindre 1,5 μ; en même temps on y reconnaît plusieurs formes semblables à un clostridium (fig. 1, et Pl. fig. 1 et 2). Aussi longtemps que la proportion de carbonate est faible, la mobilité est grande; les cils sont nombreux et couvrent la surface entière; ils peuvent dépasser les bâtonnets de 10 fois leur longueur.

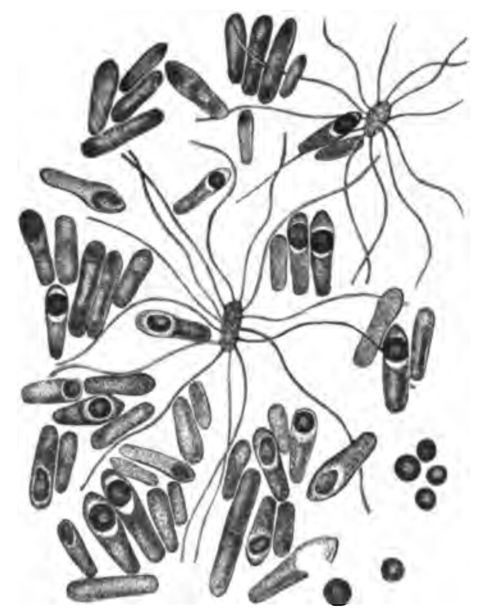


Fig. 1. *Urobacillus pasteurii* Miquel. Au centre et à droite en haut les cils ont été représentés avec la forme qu'ils ont probablement chez les bactéries vivantes. Le reste de la figure rend exactement les organismes vivants. A droite en bas on voit 6 spores sphériques isolées. Gross. 2580.

Les spores sont parfaitement sphériques et mesurent environ 1 μ. Mais il y a aussi des spores beaucoup plus petites. Pendant quelques instants elles supportent l'ébullition, mais elles meurent par un chauffage prolongé non seulement à la température d'ébullition mais même à 90° C. Si l'on se propose donc de faire des expériences avec une terre qui doit contenir l'*U. pasteurii* vivant, on doit infecter avec de la terre fraîche, ou pasteurisée jusqu'à 80—90° C. au plus. Des cultures jeunes, sans spores, rappellent par leurs dimensions et leur mobilité les bacilles du foin.

De même que chez tant d'autres bacilles sporogènes, l'optimum de croissance est assez élevé, probablement 32° C. dans le bouillon de viande contenant peu d'urée. Le maximum est un peu au-dessous de 45° C. et

le minimum est toujours plus élevé que 6° C.; dans les conditions ordinaires de culture il est même au-dessus de 10° C. [1]).

Puisque l'optimum d'activité de l'uréase est peu éloigné de 50° C., et est donc notablement plus élevé que l'optimum de croissance, M. MIQUEL observe: „Quand on voudra provoquer une prompte fermentation avec l'espèce qui nous occupe, on placera le liquide ensemencé vers 40° C. Si c'est un développement botanique qu'on désire surtout obtenir, on en exposera la culture à 30° C." Il va de soi que tout dépend de la quantité des bactéries ensemencées.

Au sujet de l'intensité de la décomposition de l'urée, M. MIQUEL dit qu'à 30° C., et dans des conditions d'ailleurs avantageuses, *U. pasteurii* décompose par heure et par litre 3 g. d'urée au maximum. Dans mes expériences à 30° C, j'ai trouvé comme maximum de vitesse de décomposition 3,3 g. d'urée par heure et par litre; cette valeur plus élevée tient sans doute à ce que M. MIQUEL stérilisait toujours ses liquides de culture au-dessus de 100° C., tandis que je me contentais de les faire bouillir parce que la stérilisation est ici inutile; et l'on sait qu'une simple ébullition conserve mieux les propriétés nutritives des solutions que la stérilisation complète. Toutefois, pour atteindre ce résultat, la teneur en urée ne peut pas dépasser 12 % (M. MIQUEL dit 13 %), parce qu'une teneur plus forte diminue la vitesse de décomposition. Dans des solutions contenant 20 % d'urée je n'arrivais qu'à décomposer 4 % d'urée (correspondant à environ 120 cm^3. d'acide normal pour 100 cm^3. de solution). Cette décomposition était très lente; puis la décomposition s'arrêtait en même temps que le développement de l'*U. pasteurii*.

Si l'on ajoute au bouillon de viande 1—3 % de glucose, la décomposition est au commencement plus active encore, mais plus tard cette vitesse diminue.

M. MIQUEL dit que, dans ses expériences, il s'est encore servi d'„urine artificielle", composée de 100 p. d'eau, 2 p. de peptone CHAPOTEAU, 0,005 de cendre de bois et 2 — 3 % d'urée. En répétant les expériences avec cette solution je n'ai obtenu de bons résultats qu'en employant, comme M. MIQUEL, la peptone CHAPOTEAU; avec la peptone sèche de WITTE ou d'autres peptones du commerce je n'observai pas de croissance.

Je n'ai pas pu découvrir jusqu'ici, pour l'*U. pasteurii*, d'autres sour-

---

[1]) Voir d'ailleurs les données de M. MIQUEL (*loc. cit.*, p. 62).

ces d'azote que celles contenues dans l'urine, le bouillon de viande ou la peptone CHAPOTEAU; cette espèce est donc très délicate à ce point de vue. Même l'asparagine et le glucose, qui constituent une si excellente nourriture pour un grand nombre de bactéries, ne sont favorables ni à la croissance de l'*U. pasteurii*, ni à la décomposition de l'urée. Aussi les préceptes donnés au § 2 pour les expériences d'accumulation des microbes de l'urée en général ne s'appliquent-ils pas du tout à l'*U. pasteurii*, qui est donc, au point de vue de sa nourriture, une des bactéries les plus spécialisées qui existent.

Dans l'urine en voie de décomposition, cette espèce ne semble être présente que si pour l'une ou l'autre raison cette urine contient une forte proportion de matières organiques; on ne la rencontre pas dans l'urine diluée avec de l'eau, où se développent les microcoques ordinaires. De plus, comme nous venons de dire, la température doit être assez élevée pour que la culture de l'*U. pasteurii* soit possible.

6. *Examen de la „préflore". Urobacillus miquelii n. sp.*

Nous avons déjà fait remarquer que notre expérience d'accumulation ne fournit pas exclusivement, comme „flore principale", une culture pure d'*U. pasteurii*; elle conduit pendant les premières étapes à une „préflore" qui consiste en plusieurs autres urobactéries, de sorte que cette expérience fait connaître une „flore de l'urée" assez étendue. Jusqu'ici je n'ai pas encore eu l'occasion d'étudier cette flore dans tous ses détails; c'est pourquoi je me bornerai, comme je l'ai annoncé, à examiner de plus près trois des formes les plus caractéristiques, et je crois que quiconque reprend mes expériences reconnaîtra ces formes, qui présentent donc un intérêt général. Ainsi que je l'ai dit au § 4, je leur donnerai les noms d'*Urobacillus miquelii*, *Urobacillus leubei* et *Planosarcina ureae*. Je n'ai pu les identifier avec certitude avec aucune espèce décrite.

Tandis que l'*U. pasteurii* ne croît sur un substratum solide qu'en présence de carbonate d'ammoniaque, les bactéries de la préflore se laissent facilement cultiver sur de la gélatine de viande ordinaire, tant avec de l'urée ou du carbonate d'ammoniaque que sans ces matières.

Pour reconnaître ces espèces, l'examen de la culture s'effectue de cette façon: à certains moments de l'expérimentation, déterminés par le titre du carbonate d'ammonium, on trace sur la gélatine de viande ordinaire des traits inoculatoires, et parmi les colonies ainsi obtenues

on détermine, à l'aide du phénomène de l'irisation sur la gélatine de levûre à urée, quelles colonies décomposent l'urée et quelles autres ne le font pas.

On observe alors deux choses: d'abord, que 10 % d'urée en solution dans le bouillon ralentissent déjà considérablement ou arrêtent même la croissance et l'accumulation de la plupart des espèces non décomposantes, avant même que la décomposition de l'urée ait commencé, et en second lieu, qu'à mesure que la proportion de carbonate d'ammoniaque augmente ces espèces sont réellement refoulées par les urobactéries, si leur croissance n'est pas déjà arrêtée par la présence de l'urée même.

Cette action pour ainsi dire vénéneuse que l'urée exerce, dans ces conditions, sur les bactéries ordinaires est remarquable. Si l'on infecte p. ex. notre solution avec une quantité de terre si considérable que le nombre des microbes qui se développent sur de la gélatine de viande au moment de l'ensemencement soit très grand, et que plus tard on ensemence de nouveau mais avant que la décomposition de l'urée ait commencé, on trouve que les formes communes, comme *B. fluorescens liquefaciens* et *B. fluorescens non liquefaciens* disparaissent très tôt et totalement. Un peu plus tard disparaissent encore les *Streptothrix chromogena* [1]), les champignons du foin, les *Bacillus mycoides* et *B. megatherium,* bref tous les organismes généralement répandus dans le sol.

Ces faits sont en contradiction flagrante avec la description de M. MIQUEL qui, en divers endroits de son livre, insiste sur la grande difficulté qu'il y a à séparer les urobactéries des formes ordinaires. Ces difficultés n'existent pas dans notre expérience, qui conduit comme on le voit tout au contraire à une séparation très complète et très rationnelle.

Il est toutefois remarquable que des cultures pures d'urobactéries, même d'*U. pasteurii*, dans du bouillon de viande à 10 % d'urée, incomplètement stérilisé par ébullition et contenant par conséquent des spores

[1]) A ma description antérieure relative à cette espèce (ces *Archives* (2), 3, 338, 1900), je puis encore ajouter qu'elle existe en grandes quantités dans le sol, à 2—4 cm. de profondeur; à des profondeurs moindres ou plus grandes elle semble beaucoup moins répandue. Elle ne décompose pas l'urée, mais dans plusieurs expériences d'accumulation dans l'urée j'ai trouvé une autre *Streptothrix* non pigmentaire mais active, quoique faiblement. C'est là le premier exemple d'uréolyse par un organisme n'appartenant pas aux bactéries. Un second exemple est le *Saccharomyces mycoderma*, dont j'ai reconnu tout récemment, au moyen du phénomène d'irisation, le faible pouvoir urolytique.

d'autres bactéries saprophytes, contiennent souvent et bien longtemps pendant les premières phases de l'expérimentation certaines formes non décomposantes, plus souvent même que l'on ne rencontre ces formes dans les accumulations commencées avec de la terre fraîche, où ces saprophytes ont pourtant certainement existé à l'origine. Il faut donc que la flore de l'urée, se développant dans le dernier cas, soit en état de refouler ces infections, tandis que les cultures plus ou moins pures sont moins énergiques à ce point de vue. C'est sans doute à cette circonstance que l'on doit attribuer les difficultés rencontrées par M. MIQUEL, car il dit lui-même qu'il opérait souvent avec de pareilles „cultures partiellement pures", provenant des poussières atmosphériques et contenant communément outre l'urobactérie elle même, une seule espèce de saprophyte accidentellement présente sur la même particule de poussière.

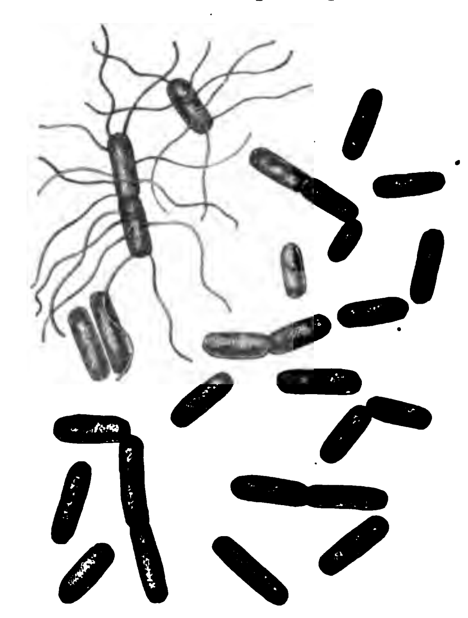


Fig. 2. *Urobacillus miquelii* n. sp. A gauche en haut deux individus montrent le groupement probable des cils. Gross. 2580.

En même temps que les diverses formes saprophytes disparaissent, la flore de l'urée se développe déjà lorsque la décomposition de l'urée ne se décèle encore qu'avec peine par titrage du carbonate d'ammonium. Dans le cas où l'on se sert pour l'infection de terre non pasteurisée, l'image que présentent les plaques de gélatine ordinaire à cette époque, aussi bien dans l'état préliminaire que quand la décomposition de l'urée vient de commencer, est très caractéristique: elles contiennent alors une culture presque parfaitement pure d'une bactérie décomposante, non encore décrite à ce que je crois, que je nommerai *Urobacillus miquelii* (Fig. 2, Pl. fig. 3).

Dans du bouillon de viande à 6 % d'urée, cette espèce décompose en 8 jours environ $1 \frac{1}{2}$ % d'urée (correspondant à environ 50 cm³. d'acide

normal nécessaires pour neutraliser 100 cm^3. du liquide de culture); elle appartient donc aux espèces peu actives, mais est néanmoins remarquable comme membre particulièrement caractéristique de la flore de l'urée et par son ubiquité. Dans mon expérience d'accumulation on peut l'observer dans toutes ses variétés, et celles-ci sont nombreuses.

Sur de la gélatine de viande les colonies d'*U. miquelii* sont grandes, étalées et découpées plus ou moins profondément sur les bords; dans quelques formes même elles sont fortement ramifiées, ce qui les fait ressembler à des colonies de *B. zopfii* et *B. asteroides* [1]). Le pouvoir liquéfiant est faible, bien que la liquéfaction s'observe tôt ou tard chez toutes les variétés, et cela avec d'autant plus d'intensité que les colonies se ramifient moins sur la gélatine. Dans ces colonies la liquéfaction commence au centre et progresse vers les bords; souvent un large bord, non liquéfié, entoure une petite dépression centrale. Seules les colonies fortement ramifiées, semblables à des colonies de *B. asteroides*, ne liquéfient presque pas du tout, même dans des colonies très vieilles. D'ordinaire les colonies ont une couleur blanche jaunâtre, mais quelques formes sont nettement rosées.

Il ne se forme pas de spores, de sorte qu'on ne peut obtenir l'*U. miquelii* que dans des cultures infectées avec de la terre fraîche; une pasteurisation au-dessus de 80° C. les détruit à coup sûr [2]).

U. miquelii est une bactérie en forme de bâtonnet, à mouvements propres. Les cils ne sont pas très nombreux et sont groupés tout autour (péritriches). A un point de vue phylogénétique l'*U. miquelii* doit certainement être classé dans le groupe auquel appartiennent *B. zopfii* et *B. asteroides* [3]).

Frottées sur une plaque de gélatine à décoction de levûre et urée, les colonies d'*U. miquelii* [4]) produisent déjà après quelques minutes des

[1]) *B. asteroides* et *B. zopfii* ne décomposent toutefois pas l'urée.

[2]) Des 8 urobacilles que décrit M. MIQUEL, l'*U. schützenbergii* seul ne contient pas de spores, mais dans les autres caractères la description de cette espèce ne s'accorde pas avec *U. miquelii*. J'ai découvert d'ailleurs plusieurs autres urobacilles non sporogènes.

[3]) L'habitat de ces deux dernières formes est également la terre, mais elles ont une tendance à s'accumuler dans une solution de gélatine abandonnée à la putréfaction.

[4]) Aucune autre espèce ne peut s'obtenir par culture aussi rapidement en grandes quantités pour faire des expériences avec l'uréase.

anneaux colorés dont la lente extension démontre la faible activité urolytique de cette espèce. Des cultures sur gélatine longtemps conservées et complètement liquéfiées n'agissent plus sur l'urée, bien que leur trypsine soit encore active et puisse encore liquéfier énergiquement la gélatine, ce qui prouve que l'uréase conservée s'altère beaucoup plus vite que la trypsine. Plusieurs autres influences provoquent d'ailleurs la disparition complète de cet enzyme peu résistant.

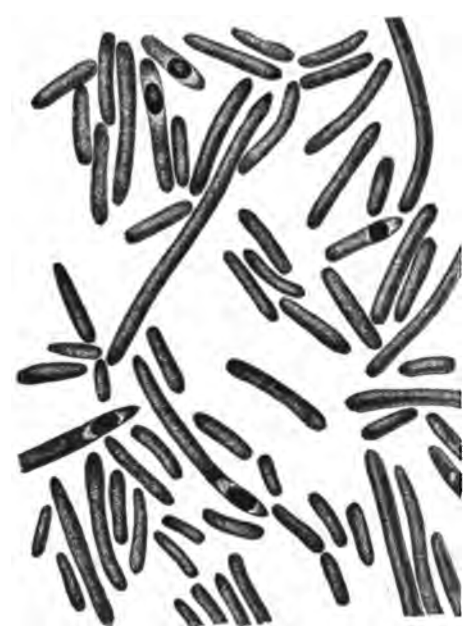


Fig. 3. *Urobacillus leubei* n. sp. Les spores sont oblongues. Les cils n'ont pas pu être exactement reproduits. Gross. 2580.

Dans la littérature je n'ai pas pu trouver de description s'appliquant bien à ce microbe, bien qu'il soit très probable que parmi les innombrables diagnoses de bactéries déjà existantes, plusieurs se rapportent à certaines formes de cette espèce extrêmement commune. Ces diagnoses ne pourront toutefois jamais être considérées comme étant d'une autorité suffisante, puisqu'elles ne se basent sur aucune expérience d'après laquelle chacun pourrait cultiver les formes en question en partant de matériaux fournis par la nature.

7. *Urobacillus leubei n. sp. comme membre de la „préflore" de notre expérience.*

A la deuxième espèce active qui, dans notre expérimentation, attire particulièrement l'attention par son importance et sa généralité dans la préflore, j'ai donné le nom d'*Urobacillus leubei* (Fig. 3; Pl. fig. 4). Malgré les différences nombreuses et intéressantes qu'elle présente avec *Urobacillus pasteurii,* je la considère cependant comme voisine de cette espèce. Si l'on cultive *U. leubei* sur de la gélatine de viande à carbonate d'ammonium, préparée pour la culture de l'*U. pasteurii,* il se forme des

colonies vitreuses, transparentes, bien difficiles à distinguer de la dernière espèce. Mais, si l'on inocule l'*U. leubei* sur de la gélatine de viande ordinaire, elle y croît très bien, tandis que nous savons que l'*U. pasteurii* ne se développe pas du tout sur ce terrain. De même que l'*U. miquelii*, l'*U. leubei* se rencontre déjà dans notre liquide de culture avant même que la décomposition de l'urée soit devenue notable, et peut même y demeurer jusqu'au bout, ce qui provient de ce que l'espèce est sporogène et que ses spores peuvent résister aux fortes alcalinités produites par l'*U. pasteurii*. Le nombre des individus de l'*U. leubei* diminue cependant dès que le titre de l'alcali dépasse 150 cm^3. d'acide normal par 100 cm^3. de liquide nourricier, parce qu'à partir de ce degré d'alcalinité les états végétatifs succombent. D'ordinaire les bâtonnets sont épais de 1,5 μ, et longs de 3 à 5 μ, mais parfois bien plus longs. Sur de la gélatine à bouillon de viande sans carbonate d'ammonium et sans urée, où, comme nous l'avons vu, il se développe parfaitement, l'*U. leubei* donne naissance à deux espèces de colonies: les unes sont des amas gris-jaunâtre, troubles, assez minces, présentant des spores; les autres sont plus transparentes, vitreuses, sans spores, mais ressemblent d'ailleurs à la forme trouble. Sur ce terrain de culture les deux espèces de colonies sont petites, et ne dépassent guère 2 à 3 mm. en diamètre; elles forment une mince couche, dont le bord est un peu plus épais que le centre. Les végétations obtenues dans les tubes à culture produisent également des amas minces et transparents, mais elles se développent alors de part et d'autre du trait inoculatoire sous forme d'une couche vitreuse transparente qui reste toutefois très pauvre en bactéries. Sur un terrain contenant du carbonate d'ammonium les colonies deviennent beaucoup plus grandes. Il ne se produit de liquéfaction dans aucun des deux cas, pas même dans les vieilles cultures sur gélatine contenant des bactéries mourantes. Les spores sont oblongues, et mesurent 0,8—1 μ. Plusieurs bâtonnets, portant des spores, sont quelque peu élargis à l'endroit où se trouve la spore, d'où résultent des formes semblables à un clostridium; mais cette formation de clostridium n'est pas très frappante et beaucoup de bâtonnets à spores restent minces. On observe des mouvements propres dus à des cils péritriches; mais, comme ces cils sont difficiles à colorer et que leur longueur n'est pas aisément mesurable, ils n'ont pas été reproduits sur la figure.

Les spores ont une grande résistance vitale et supportent même pendant quelque temps la température de l'eau bouillante. Dans un liquide

de culture agité avec du chloroforme, les bâtonnets mouraient en moins d'une heure, mais les spores n'étaient pas même tuées au bout de 24 heures. Comme les spores supportent parfaitement l'exsiccation, on les rencontre aussi bien dans une terre desséchée que dans une terre fraîche.

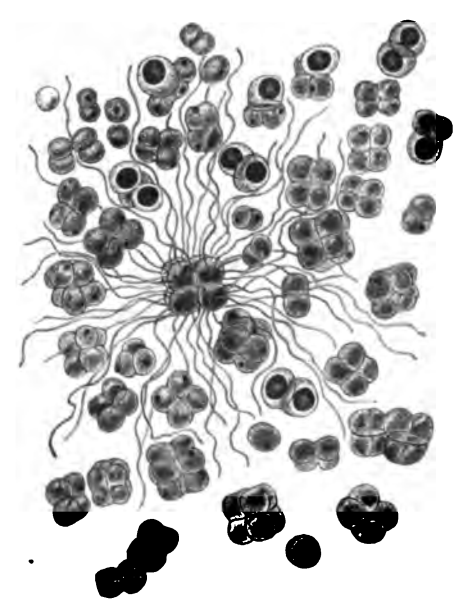


Fig. 4. *Planosarcina ureae* n. sp. Au centre un individu montrant la disposition probable des cils; ceux-ci sont environ 7 fois aussi longs que la bactérie elle-même. Les individus sporogènes ont presque totalement perdu leur contenu. Les spores sont sphériques. Gross. 2580.

Dans un bouillon de viande à 6 % d'urée il se décompose environ 2,5 d'urée en 4 à 5 jours, ce qui correspond à un titre d'alcali d'environ 80 cm³. par 100 cm³. de liquide. Ce nombre est la moyenne pour plusieurs expériences, qui donnèrent de 64 à 90 cm³. La raison pour laquelle la décomposition de l'urée s'arrête, alors qu'il reste encore un excès de cette substance et qu'il existe encore une masse des bactéries vivantes, reste ignorée ici comme dans plusieurs autres cas analogues. et ce fait est d'autant plus remarquable qu'ici, comme avec les *U. miquelii* et *U. pasteurii*, la décomposition a lieu sous l'action de l'uréase contenue dans les bactéries. Il faut donc que cet enzyme soit d'une activité très restreinte, et ne puisse décomposer qu'un petit nombre de fois son propre poids d'urée.

8. *La présence de Planosarcina ureae n. sp. et l'absence d'Urococcus ureae* Cohn *dans la „préflore". Accumulation de cet urocoque.*

La *Planosarcina ureae* (Fig. 4, Pl. fig. 5 et 6) n'apparaît, dans notre expérience d'accumulation, ni avec la même régularité ni en aussi grand nombre que les deux espèces précédentes; elle appartient néanmoins aux urobactéries communes et, comme ses caractères mor-

phologiques sont très intéressants, je veux m'y arrêter un instant. C'est une espèce facile à cultiver sur de la gélatine de viande ordinaire, sur laquelle elle constitue des colonies plates, de consistance pâteuse, jaunâtres, d'assez grandes dimensions et non liquéfiantes; elles se reconnaissent immédiatement dans les semences sur plaques solides par leur grandeur et leur aspect. Les colonies aussi bien que les cultures liquides sont formées de groupes de 4 à 8 cellules, parfois davantage, très mobiles par des cils péritriches qui se détachent facilement quand on essaie de les colorer. Les cellules individuelles mesurent 0,7 à 1,2 μ et forment des spores sphériques de 0,6 μ de diamètre, supportant parfaitement la pasteurisation, de sorte que dans nos expériences d'accumulation cette *Sarcina* s'obtient tant par infection avec de la terre pasteurisée que par infection avec de la terre fraîche. On peut maintenir la température à 80° C. pendant 10 minutes sans préjudice pour les spores [1]). Les cils sont 7 à 8 fois aussi longs que les tétrades elles-mêmes.

---

[1]) Les véritables sarcines, non mobiles, produisent parfois aussi des spores rondes, très résistantes et supportant la pasteurisation. Par là il est possible d'extraire du sol une espèce commune, d'un faible pouvoir hydrolytique à l'égard de l'urée il est vrai, mais très intéressante à plus d'un point de vue, et qui ne se laisse cultiver que sur la gélatine à urine de cheval. Pour obtenir cette espèce, qui ne croît pas du tout sur la gélatine de bouillon de viande ordinaire, on chauffe pendant quelque temps de la terre arable dans l'eau à 80° C., et on la répand sur la gélatine à urine. En cultivant à 23° C., il se forme une culture de colonies toute particulière, contenant quelques espèces non encore décrites, très différentes des formes connues, et parmi elles notre nouvelle sarcine. Les colonies d'un blanc de neige, cassantes, apparaissent comme des disques assez solides, en forme de choux-fleur ou plus ou moins lamellaires, crépus et à bord élégamment découpé; elles ne produisent pas la liquéfaction de la plaque, d'où elles se détachent d'une seule pièce avec le fil de platine. Elles sont constituées par des paquets de sarcines dont les individus isolés mesurent ca. 1,5—2 μ, et d'un détritus de micrococques trop petits pour être mesurés; c'est pourquoi j'ai donné à cette espèce le nom d'*Urosarcina dimorpha*. Ces colonies décomposent l'indoxyl-sulfonate de potassium de l'urine en se colorant en bleu par l'indigo mis en liberté. Quelques autres espèces obtenues par cette expérience sont très curieuses, surtout au point de vue morphologique, parce que plusieurs d'entr'elles constituent des formes de transition entre les *Sarcina* et le *Bacillus megatherium*, et c'est par cette observation que j'ai reconnu pour la première fois la relation généalogique inattendue entre ces microbes en apparence si différents. Contrairement à ce que nous venons de voir pour *Urosarcina dimorpha*, ces formes intermédiaires croissent bien sur de la gélatine à bouillon de viande. Toutes supportent d'ailleurs la température de pasteurisation et on y trouve des espèces décomposant l'urée.

Dans la chambre de verre que j'ai décrite antérieurement [1]), les cellules isolées et groupées, soumises à des expériences de respiration, viennent se rassembler, en vertu de leur mobilité, dans le ménisque sous le couvre-objet.

Cette espèce contient beaucoup d'uréase et, comme *U. pasteurii*, elle produit presque instantanément le phénomène de „l'irisation" sur la plaque de gélatine à levûre et urée.

Son activité à l'égard de l'urée n'est pourtant pas très forte; en 5 jours je n'ai pu obtenir qu'un titre de 90 cm^3. pour 100 cm^3. de liquide, ce qui correspond à peu près à 3 % d'urée décomposée [2]). Les urocoques ordinaires, apparentées probablement à la *Planosarcina*, décomposent par contre 5 % dans le même temps.

Dans notre expérience d'accumulation j'ai retrouvé cette espèce, même quand le titre était devenu 250 $cm.^3$; quand la teneur en carbonate d'ammoniaque devenait encore plus élevée elle disparaissait.

D'ailleurs je ne l'ai pas seulement obtenue en cultivant dans du bouillon de viande à 10 % d'urée, mais quelquefois aussi dans le liquide déjà mentionné au § 2: 100 parties d'eau, 0,025 de KH^2PO^4, 0,25 d'asparagine et 5 d'urée. Son besoin d'azote est donc différent de celui d'*U. pasteurii*, qui ne peut pas vivre de cette nourriture.

Parmi les habitants de la „préflore" et à côté des formes dont il vient d'être question on voit encore apparaître, assez régulièrement mais éphémèrement, dans notre expérience, quelques autres espèces d'urobactéries, parmi lesquelles des microcoques jaunes ou incolores, plusieurs formes saprophytes, et enfin quelques bactéries en bâtonnets très particulières, mais non encore suffisamment étudiées jusqu'ici. Ainsique je l'ai mentionné au § 6. note 1, j'y ai trouvé aussi, quoique sporadiquement, une *Streptothrix* agissant sur l'urée.

Il est à remarquer que je n'ai jamais rencontré, parmi la flore si variée de mes cultures, les micrococques très actifs de l'urine en putréfaction, que je désigne avec la plupart des auteurs sous le nom d'*Urococcus ureae* et que je considère comme identiques à ceux observés par Pasteur et M. van Tieghem, et appelés *Micrococcus ureae* par Cohn et Leube. M. Miquel subdivise cette espèce en plusieurs autres,

---

[1]) *Centralbl. f. Bakt.* Bd. XIV, 1893, p. 827.

[2]) S'il n'y avait pas eu de perte de carbonate d'ammonium, 3 % d'urée disparue aurait exactement correspondu à 100 cm^3.



mais à mesure que je me familiarisais davantage avec ces organismes, ses descriptions me devenaient de moins en moins compréhensibles. Voilà pourquoi je me tiens provisoirement à l'ancienne dénomination.

Je suis d'ailleurs parvenu, dans une expérience spéciale, à obtenir cette espèce, accompagnée de quelques-unes de ses variétés, à l'état de culture à peu près pure, en appliquant le principe que beaucoup de microbes non sporogènes, auxquels appartiennent les urocoques, sont „cryophiles", c. à d. peuvent se développer à des températures plus basses que les bacilles sporogènes, qui sont pour la plupart „cryophobes" et même parfois „thermophiles". Aussi voit-on se développer, dans l'extrait de levûre contenant 5 % d'urée, infecté par les détritus micrococcifères d'un urinoir [1]) et maintenu pendant quelques jours à 11—13° C., de belles cultures de microcoques et de streptocoques. Mais je ne puis insister pour le moment sur les détails opératoires de cette épreuve.

9. *Physiologie de la décomposition de l'urée par l'uréase. L'uréase est intimement liée à l'organisme et absolument insoluble.*

On peut à présent considérer comme démontré que la décomposition de l'urée par les urobactéries ordinaires s'effectue sous l'action d'un enzyme, l'uréase. Pour s'en convaincre aisément je recommande l'expérience suivante. Une riche culture d'*Urococcus ureae* sur de la gelatine à bouillon de viande est transportée sur un verre porte-objet et placée sous une cloche à côté d'une cuvette contenant du chloroforme. Dans cette enceinte fermée, saturée de vapeur de chloroforme, les microcoques meurent bientôt, sans que leur uréase soit pour cela détruite. Si l'on transporte alors la matière bacterielle morte sur une plaque de levûre à urée, cette plaque commence à iriser, au bout de quelques instants, presqu'aussi fortement que si l'on avait employé les mêmes microcoques vivants. L'action est cependant atténuée un peu, de sorte qu'une petite quantité d'uréase doit être rendue inactive par le chloroforme.

J'ai également précipité par l'alcool des cultures de l'*Urococcus* en question dans du bouillon de viande, et j'ai obtenu ainsi une préparation d'enzyme capable de décomposer l'urée, même après plusieurs

[1]) Il semble que dans le sol et la terre arable l'*Urococcus ureae* soit beaucoup plus rare que les urobacilles.



années, bien que les bactéries y fussent certainement mortes et ne se développassent plus dans les meilleurs liquides de culture.

Si l'on veut faire ces expériences avec des bactéries sporogènes, en particulier avec l'*U. pasteurii*, on se heurte à des difficultés parce que le chloroforme ne tue pas les spores, qui germent rapidement pendant les expériences, ce qui fait que l'on opère de nouveau avec l'organisme vivant tout entier et non avec son uréase seule. On peut néanmoins se convaincre aisément du fait que les états végétatifs de ces espèces, obtenus p. ex. après deux jours de culture à 30° C. des spores d'*U. pasteurii* ou d'*U. leubei* sur du bouillon de viande à agar et à carbonate d'ammonium, et tués par l'action du chloroforme, décomposent aussi l'urée au moyen d'un enzyme.

Mais si l'existence de l'enzyme uréase est certainement établie, la question de savoir si cet enzyme est soluble ou insoluble dans l'eau est restée jusqu'ici controversée. M. LEUBE dit nettement que dans la filtration d'une culture d'urocoques par une bougie il ne passait pas la moindre trace d'enzyme [1]). Par contre, M. MIQUEL est tout aussi convaincu que dans les cultures l'uréase existe à l'état dissout. Il est d'avis que l'expérience de M. LEUBE a donné un mauvais résultat parce qu'il a opéré sur une quantité de liquide trop petite, ce qui a eu pour effet que toute l'uréase est restée dans les pores du filtre; et il ajoute que, si l'on presse à travers une bougie CHAMBERLAND plus d'un litre de liquide de culture, on finit par faire passer un liquide contenant de l'uréase.

D'après mon opinion, c'est M. LEUBE qui a raison, et nous devons attribuer les observations de M. MIQUEL à l'emploi de bougies défec-

[1]) Ueber die ammoniakalische Harngärung, *Virchow's Arch. f. patholog. Anat. u. Phys. u. f. klin. Med.*, 100, 540, 1885. A la page 569 M. LEUBE dit textuellement: „Es gelingt nicht ein ungeförmtes, harnstoffzerlegendes Ferment von den die Harnstoffspaltung bewirkenden Pilzen zu trennen." Il dit pourtant plus qu'il n'a démontré, en affirmant dans la suite: „Und weiter glaube ich mich zu dem Schlusse berechtigt, dass die spezifische, freilich bis jetzt nicht näher definierte Lebensthätigkeit verschiedener in Reinkulturen gewinnbarer Pilze die Harnstoffzersetzung zustande bringt, nicht ein von denselben geliefertes ungeformtes Ferment, welches weiterhin, unabhängig von ihnen, Harnstoff in Kohlensäuresammonium zu verwandeln vermöchte." Nous verrons cependant que ces paroles de M. LEUBE, bien qu'inexactes pour les espèces qu'il a lui-même étudiées, s'appliquent néanmoins, sans qu'il ait pu s'en douter, à quelques bactéries lumineuses vivant dans la mer.



tueuses, présentant des fissures dans l'émail à l'endroit du raccordement; ces fissures laissaient passer peu à peu les bactéries. Les considérations et expériences suivantes me paraissent concluantes à ce sujet.

Dans le bouillon de viande, sans urée, l' *Urococcus ureae* se développe parfaitement et engendre beaucoup d'uréase. Or je crois que le raisonnement suivant est exact. Si l'uréase existe en solution, même colloïdale, et ne passe par la bougie qu'au bout d'une filtration plus ou moins longue, parce qu'elle est retenue dans les pores de la bougie, il faut qu'elle passe immédiatement par du papier à filtrer ordinaire, de structure si grossière qu'une partie des bactéries passe en même temps. Si donc dans un bouillon à urocoques l'uréase existe réellement à l'état de solution, il faut que ce bouillon, passé au filtre de papier, exerce sur une solution d'urée une action tout aussi forte que le liquide à bactéries non filtré, en opérant à une température mortelle pour les bactéries elles-mêmes, mais favorable pour l'action de l'enzyme, p. ex. à 50° C.

Par contre, si l'enzyme est fixé au corps de la bactérie elle-même et est insoluble, une solution filtrée ne peut agir qu'en raison du nombre des organismes qui ont passé par les pores du filtre; elle doit donc être beaucoup moins active qu'une solution non filtrée. Dans le dernier cas la matière restée sur le filtre, bien qu'en quantité excessivement petite, doit avoir une action particulièrement forte. L'expérience a prouvé que des deux éventualités possibles c'est la seconde qui est réalisée; l'uréase est donc absolument insoluble.

C'est ainsi que j'ai ajouté à une solution d'urée à 6 % deux volumes égaux, l'un d'une culture fraîche d'urocoques dans du bouillon, l'autre de cette même culture filtrée. Dans une troisième épreuve j'ai introduit le filtre lui-même, avec la matière qui y était restée, dans le même volume de solution d'urée que dans les deux premières épreuves, et j'ai déterminé combien de cm^3. d'acide normal étaient nécessaires dans ces trois cas pour neutraliser 100 cm^3. du liquide. L'expérience à été faite à 50° C., température mortelle pour l'urocoque.

	Après 5 h.	Après 22 h.
1. Culture d'urocoques fraîche, non filtrée....................	50 cm^3.	72 cm^3.
2. Filtrat de la même culture.......	20 „	26 „
3. Filtre avec les bactéries.........	52 „	96 „

En comparant les résultats des épreuves 1 et 3 on reconnaît une concentration très notable de l'enzyme sur le filtre, bien que l'épreuve 2 prouve qu'un assez grand nombre de bactéries passent par les pores du filtre, qui n'arrêterait donc certainement pas une solution colloïdale. On doit conclure de là que l'enzyme n'est pas dissout, mais est fixé à la matière même de la bactérie; car si l'enzyme était en solution, même sous forme de très grandes molécules, on ne comprendrait pas pourquoi il se rassemblerait sur le filtre dont les pores laissent pourtant passer une partie des bactéries elles-mêmes, certainement des milliers de fois plus grandes que les molécules des colloïdes.

D'une façon peu claire et sans preuves suffisantes, M. SHERIDAN LEA [1]) a exprimé l'idée qu'après leur mort les urocoques perdraient leur enzyme par diffusion et ne le garderaient que pendant leur vie. L'expérience que je viens de décrire prouve clairement que cette opinion aussi est erronée, puisque j'ai opéré à la température de 50° C., mortelle pour les urocoques, ce qui aurait donné à un enzyme soluble l'occasion de quitter par diffusion, dans un temps très court, les restes extrêmement petits des bactéries, et de se dissoudre dans le liquide; on n'observe pourtant rien de cette dissolution.

Mais pour rendre le résultat plus décisif encore, j'ai comparé des cultures filtrées et non filtrées, tuées d'avance par une exposition de plusieurs heures à l'action du chloroforme. Les expériences ont d'ailleurs été organisées comme il a été dit plus haut. Le chloroforme est fortement préjudiciable non seulement aux bactéries mais encore à l'uréase elle-même, ainsi qu'on le reconnaît à l'épreuve III, où le filtre, avec les bactéries qu'il portait, a retenu pendant toute la durée de la filtration du chloroforme à l'état pur, qui est ainsi resté en contact direct avec les bactéries, dont l'uréase devait donc avoir beaucoup souffert; dans les épreuves I et II ce n'était qu'en solution dans le liquide de culture que le chloroforme pouvait agir. Mais, malgré cette influence pernicieuse du chloroforme, l'expérience est néanmoins convaincante:

---

[1]) Some notes on the isolation of a soluble urea-ferment from the *Torula ureae*. *Journ. of Physiology*, 11, 226, 1890.



	Après 5 h.	Après 24 h.
I. Culture tuée par le chloroforme, non filtrée...............	14 cm³.	70 cm³.
II. Filtrat de la culture tuée par le chloroforme...............	3 „	4 „
III. Filtre avec bactéries, traité par le chloroforme en liquide pur...	8 „	28 „

Malgré le peu de précision de la méthode, ces nombres prouvent suffisamment et en toute certitude qu'une diffusion de l'enzyme hors des bactéries mortes n'a pas lieu.

L'uréase est donc un enzyme insoluble, intimement lié à l'organisme mort aussi bien qu'à l'organisme vivant.

Ce résultat a encore été confirmé par l'observation suivante. On inocule des cultures d'urobactéries, vivantes ou mortes, par traits ou en masses à la surface d'une mince plaque d'agar ou de gélatine, et on les y abandonne pendant des semaines et des mois pour donner à l'enzyme, dans le cas où il serait soluble, l'occasion de sortir par diffusion des bactéries et de pénétrer dans la plaque; si on enlève ensuite à la plaque de petits fragments où l'on essaie de déceler la présence d'uréase par le „phénomène de l'irisation", en plaçant ces fragments sur la plaque de gélatine à eau de levûre avec urée, on ne trouve pas trace d'uréase même dans les fragments pris à des distances aussi petites que possible des traits inoculatoires. On sait que dans ces circonstances la diastase, la pepsine, la trypsine, et même le mucus-végétal, l'amidon soluble et la gomme arabique se propagent par diffusion jusqu'à des distances mesurables; on serait donc en droit d'attendre la même chose de l'uréase, même si elle n'était soluble qu'à un très faible degré et constituée par des molécules très complexes.

Après tout ce qui vient d'être dit, il n'y a plus le moindre doute que les „solutions d'uréase" de MUSCULUS [1]), souvent citées, n'étaient actives que parce qu'elles tenaient en suspension quelques urocoques restés invisibles, ce qui n'est guère étonnant vu la petitesse de ces microbes

---

[1]) Sur le ferment de l'urée. *Comptes rendus*, 82, 334, 1876.

et l'époque déjà lointaine où les expériences ont été faites. Cette possibilité a du reste déjà été exprimée par M. GREEN [1]).

L'existence d'un enzyme absolument insoluble n'a d'ailleurs plus rien d'inattendu, depuis que j'ai démontré [2]) que l'isatase, l'enzyme qui forme l'indoxyle aux dépens de l'isatan du pastel (*Isatis tinctoria*), ne peut en aucune façon être extrait des cellules mortes de la plante.

10. *Décomposition de l'urée par catabolisme.*

J'ai démontré ailleurs [3]) que l'indican ($C^{14}H^{17}NO^6 + 3\,H^2O$), c. à d. la glucoside de l'indigo du *Polygonum tinctorium* et de l'*Indigofera leptostachya*, peut être décomposé par la cellule vivante de deux manières différentes: en premier lieu par des enzymes spécifiques que j'ai amplement décrits, et en second lieu par le contact direct avec le protoplasme vivant, ce que j'ai nommé catabolisme. C'est ainsi que l'on peut démontrer facilement que les bactéries ordinaires de la fermentation des sucres, comme les *Aërobacter aërogenes* et *A. coli* var. *infusionum*, décomposent par catabolisme, tandis que d'autres espèces de microbes, par exemple la levûre de l'acétate d'éthyle et plusieurs levûres du lactose, de même que les cellules des plantes à indican elles-mêmes, se sont montrées actives en vertu d'enzymes spéciaux que l'on pourrait appeler „indicases".

Ce double aspect de la décomposition de l'indican se retrouve d'une manière analogue chez celle de l'urée. Les bactéries décrites auparavant en provoquent l'hydrolyse par l'enzyme uréase, mais quelques bactéries lumineuses marines causent l'uréolyse par le contact direct de leur protoplasme en voie de multiplication, donc par catabolisme, sans qu'il soit possible de déceler la moindre trace d'uréase dans leurs corps morts ou vivants.

Ce ne sont toutefois pas toutes les bactéries lumineuses qui catabolisent l'urée. Parmi celles que je connais le mieux, on rencontre cette propriété chez les diverses variétés de *Photobacter luminosum* et *Ph. indicum*, avec

[1]) The soluble ferments and fermentation, 1899, p. 287.

[2]) Further researches on the formation of Indigo from the Woad (*Isatis tinctoria*), *Proceed. Acad. of Sc. Amsterdam*, 30 June 1900, p. 101.

[3]) On Indigo-fermentation. *Proceed. Acad. of Sc. Amsterdam*, 31 March 1900, p. 506. L'action de l'enzyme aussi bien que la décomposition catabolique a lieu suivant la formule

$$C^{14}H^{17}NO^6 + H^2O = C^8H^7NO + C^6H^{12}O^6.$$

Indican — Indoxyle — Glucose.

leurs sous-espèces *Ph. splendidum* et *Ph. splendor maris* de la mer du nord [1]). Par contre l'urée n'est pas décomposée par *Ph. phosphorescens* et *Ph. fischeri* et leurs nombreuses variétés. De même les vibrions marins ordinaires (parfois aussi lumineux, mais perdant rapidement leur pouvoir lumineux par culture), ne décomposent pas l'urée; pas davantage les vibrions et spirilles lumineux découverts dans l'Elbe, la Spree et la Saale par MM. DUNBAR et KUTSCHER. Parmi les bactéries lumineuses moins connues, j'ai observé une activité énergique chez une espèce, commune dans la mer et dans l'estomac des huîtres [2]), qui se distingue par une croissance très faible et une dégénérescence rapide dans les cultures (*Photobacter degenerans* FISCHER). Enfin il existe encore dans la mer un petit nombre de microbes actifs obscurs, ainsi que j'ai pu m'en convaincre par des expériences d'accumulation [3]), mais je ne les ai pas encore soumis à une étude plus détaillée. Ils sont certainement rares.

Les expériences suivantes prouvent l'action catabolique des espèces que je viens de citer.

Si l'on porte les bactéries lumineuses à étudier sur la gélatine de levûre à urée sans sel marin, précédemment décrite, les bactéries mêmes meurent au bout de très peu de temps, par suite du manque de sel. Quoique la gélatine soit énergiquement liquéfiée, la trypsine sécrétée par ces bactéries étant très active dans ces circonstances, il ne se produit rien de plus: l'urée reste intacte pendant toute la durée de l'expérience. Cela prouve que l'uréase ordinaire fait défaut chez ces bactéries.

Si l'on ajoute au terrain de culture 3 % de sel marin, on rend ce terrain convenable pour la croissance (mais non pour la luminosité). Si l'on

---

[1]) *Ph. indicum* a été découvert en 1886 par M. B. FISCHER dans l'océan atlantique près de Santa Cruz, et depuis je l'ai retrouvé nombre de fois dans la mer du nord, sur la côte hollandaise, bien qu'à l'état de variétés ou sous-espèces particulières, que j'ai appelées *Ph. splendidum* et *Ph. splendor maris*; toutes trois décomposent énergiquement l'urée. *Ph. luminosum* a été commun dans la mer du nord pendant les années 1888 à 1895 et à cette époque je l'ai isolé d'animaux marins et de l'eau de mer en milliers de colonies.

[2]) En examinant le contenu de l'estomac d'huîtres américaines vivantes, expédiées de New-York à Rotterdam, j'ai trouvé cette bactérie par millions en culture pure. Dans l'estomac des huîtres hollandaises elles sont plus rares et mêlées à d'autres bactéries lumineuses et obscures.

[3]) Ces expériences ont été faites dans le but d'accumuler par l'urée les bactéries lumineuses et uréolytiques marines; elles sont restées infructueuses, parce que ces bactéries sont refoulées par les urobactéries obscures.



inocule alors sur la plaque les bactéries lumineuses vivantes, elles restent sans action sur l'urée pendant plusieurs heures, même quand elles sont présentes en très grande quantité, ce qui prouve que dans le corps de la bactérie il ne s'amasse pas non plus un enzyme de l'urée actif seulement en présence de sel marin. Mais au bout de quelques heures commence une décomposition énergique de l'urée; on voit se former de larges anneaux de NEWTON, puis il se forme dans la gélatine un précipité blanc de phosphate et de carbonate de chaux, tout comme dans les expériences avec l'uréase. L'examen microscopique des bactéries apprend que la décomposition de l'urée commence au moment où les bactéries commencent à se segmenter, de sorte que la décomposition est corrélative à la croissance.

Des bactéries mortes sont totalement sans action sur ces plaques d'urée au sel marin. Une uréase speciale, active seulement en présence de sel marin y fait donc aussi complètement défaut.

La décomposition de l'urée par des bactéries lumineuses s'effectue, dans des liquides nourriciers convenables, p. ex. dans du bouillon de poisson à 3 % de sel marin et 2 à 3 % d'urée, de la même manière que sur les plaques, sans l'intervention d'uréase. Avec *Ph. indicum* le titre alcalin, atteint dans ces circonstances en 48 heures, correspond à environ 80 cm³. d'acide normal pour 100 cm³. de liquide. De 7 % d'urée 2 % à peu près peuvent être décomposés. En élevant davantage la proportion d'urée on n'observe pas une décomposition plus avancée, et à 10 % la décomposition est nulle. Les bactéries n'émettent pas de lumière pendant ces expériences, mais elle n'ont pas perdu pour cela la propriété photogène en l'absence d'urée. La masse des bactéries nouvellement formées est toujours plus faible que dans le même liquide sans urée. Après filtration elle se montre sans action sur ce corps aussi longtemps que les bactéries sont empêchées de croître.

Une différence essentielle entre la décomposition de l'urée par catabolisme et la décompositiou par l'uréase réside, tout comme pour la décomposition de l'indican, dans l'influence que la température a sur les deux phénomènes. Le catabolisme atteint notamment son optimum à la température optimale de croissance, ou un peu plus haut, soit environ à 27° C. pour la bactérie lumineuse indienne dans le bouillon de poisson, tandis que la décomposition par l'uréase, dans le cas où elle provient d'*Urococcus ureae*, atteint son maximum à 45—50° C., bien que pour ce microbe la température optimale de croissance se trouve à environ

23° C., et que la mort survienne ici, du moins à l'état humide, déjà au bout de 2 heures à 45° C., et après quelques minutes à 50° C. Mais par cette température l'uréase n'est point altérée ou ne l'est que fort peu.

La forme plus simple de catabolisme, savoir la décomposition sous l'influence du protoplasme en repos, non en voie de croissance, ainsi qu'on la rencontre dans d'autres processus biochimiques, tels que la respiration et la fermentation alcoolique, n'a pas encore été observée à propos de la décomposition de l'urée. Il n'est pas improbable pourtant que l'extension de nos connaissances comblera cette lacune, car la décomposition de l'urée par l'uréase d'une part, et d'autre part la forme de catabolisme que nous venons de décrire, qui peut être nommée „auxocatabolisme" (ou brièvement „auxobolisme") à cause de sa relation avec la croissance, sont les termes extrêmes d'une série de processus dont le milieu serait occupé par l'action catabolique du protoplasme en repos.

Explication de la planche.

Le grossissement est partout de 1000 diamètres. Les cils ont été colorés d'après la méthode de M. Zettnow. Les figg. 1, 4 et 5 sont des photographies de préparations vivantes.

Fig. 1. *Urobacillus pasteurii* Miquel. Culture vivante âgée de 15 jours, sur du bouillon de viande à gélatine et carbonate d'ammonium.

Fig. 2. *Urobacillus pasteurii* avec cils péritriches. Culture très jeune sur du bouillon de viande à agar et carbonate d'ammonium.

Fig. 3. *Urobacillus miquelii* n. sp. avec cils péritriches. Culture sur l'agar de viande, jeune. Ne produit pas de spores.

Fig. 4. *Urobacillus leubei* n. sp. Culture vivante, sur de la gélatine à bouillon de viande. La coloration des cils n'a pas réussi; les cils sont probablement péritriches. Spores oblongues.

Fig. 5. *Planosarcina ureae* n. sp. Culture vivante, sur gélatine de viande. Les spores sont sphériques.

Fig. 6. *Planosarcina ureae*, avec cils péritriches, recouvrant d'une abondante chevelure le corps de la sarcina.

THÉORIE SIMPLIFIÉE DES PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES ET OPTIQUES DANS DES CORPS EN MOUVEMENT [1])

PAR

H. A. LORENTZ.

§ 1. Dans des recherches précédentes j'ai admis que tous les phénomènes électriques et optiques, présentés par des corps pondérables, sont produits par de petites particules chargées (*électrons*) qui, dans un diélectrique, sont liées à des positions d'équilibre fixes, mais qui peuvent se mouvoir librement dans les conducteurs, sauf une résistance comparable à un frottement. D'après cette manière de voir, un courant électrique ne serait autre chose qu'un mouvement progressif de ces électrons, et la polarisation diélectrique d'un milieu non-conducteur un écartement de leurs positions d'équilibre. J'ai supposé que les électrons peuvent se mouvoir sans entraîner l'éther, pour lequel ils sont parfaitement perméables; puis, tandis que j'admettais pour l'éther les équations électromagnétiques ordinaires, j'ai posé pour les électrons certaines relations auxquelles on est amené par des considérations très simples. J'ai obtenu ainsi un système d'équations qui suffit pour expliquer un grand nombre de phénomènes.

Dans le cours de cette étude certains artifices mathématiques m'ont permis d'arriver, par un court raisonnement, à des conclusions auxquelles sans eux je ne serais arrivé que par des développements beaucoup plus étendus. Je me propose maintenant de faire voir comment on peut simplifier encore davantage la théorie, en faisant subir immédiatement aux équations quelques transformations convenablement choisies.

§ 2. Je partirai des mêmes hypothèses que dans mon „Versuch einer

[1]) Traduit de *Zittingsverl. der Akad. v. Wet.* te Amsterdam, 7, p. 507, 1899.

Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern", et je ferai aussi usage des mêmes notations.

J'introduirai donc d'abord les vecteurs $\mathfrak{d}$ et $\mathfrak{H}$, que l'on appelle le déplacement diélectrique et la force magnétique; en outre je représenterai par ρ la densité de la charge de la matière pondérable, par $\mathfrak{v}$ sa vitesse, et par $\mathfrak{E}$ la force agissant sur cette matière par unité de charge. Ce n'est que dans les électrons que la charge ρ est différente de 0; pour plus de simplicité j'admettrai de nouveau qu'à la surface de l'électron elle passe sans discontinuité à la valeur 0 et, de plus, que pendant le mouvement chaque élément de la matière pondérable conserve sa charge.

Les équations fondamentales sont alors

$$Div\, \mathfrak{d} = \rho, \ldots \ldots (\mathrm{I_a})$$

$$Div\, \mathfrak{H} = 0, \ldots \ldots (\mathrm{II_a})$$

$$Rot\, \mathfrak{H} = 4\pi \rho \mathfrak{v} + 4\pi \dot{\mathfrak{d}}, \ldots \ldots (\mathrm{III_a})$$

$$4\pi V^2 Rot\, \mathfrak{d} = -\dot{\mathfrak{H}}, \ldots \ldots (\mathrm{IV_a})$$

$$\mathfrak{E} = 4\pi V^2 \mathfrak{d} + [\mathfrak{v} . \mathfrak{H}], \ldots \ldots (\mathrm{V_a})$$

où V représente la vitesse de la lumière.

§ 3. Nous supposerons maintenant que les corps pondérables à considérer se déplacent en entier avec une vitesse constante $\mathfrak{p}$ à travers l'éther en repos, et nous représenterons par $\mathfrak{v}$ la vitesse relative que les électrons peuvent avoir par rapport à la matière pondérable.

Il est naturel d'introduire un système de coordonnées emporté avec la matière pondérable dans son mouvement avec la vitesse $\mathfrak{p}$. De ce chef, et admettant pour plus de simplicité que cette vitesse ait la direction de l'axe des x, de sorte que $\mathfrak{p}_y$ et $\mathfrak{p}_z$ sont nuls, on peut remplacer les équations $(\mathrm{I_a})$—$(\mathrm{V_a})$ par

$$Div\, \mathfrak{d} = \rho, \ldots \ldots (\mathrm{I_b})$$

$$Div\, \mathfrak{H} = 0, \ldots \ldots (\mathrm{II_b})$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} &= 4\pi\rho(\mathfrak{p}_x + \mathfrak{v}_x) + 4\pi\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathfrak{p}_x \frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{d}_x, \\
\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} &= 4\pi\rho\,\mathfrak{v}_y + 4\pi\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathfrak{p}_x \frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{d}_y, \\
\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} &= 4\pi\rho\,\mathfrak{v}_z + 4\pi\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathfrak{p}_x \frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{d}_z,
\end{aligned}\right\} \ldots (\mathrm{III_b})$$

$$\left.\begin{aligned}4\pi V^2\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial y}-\frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial z}\right)&=-\left(\frac{\partial}{\partial t}-\mathfrak{p}_x\frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{H}_x,\\4\pi V^2\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z}-\frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial x}\right)&=-\left(\frac{\partial}{\partial t}-\mathfrak{p}_x\frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{H}_y,\\4\pi V^2\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial x}-\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y}\right)&=-\left(\frac{\partial}{\partial t}-\mathfrak{p}_x\frac{\partial}{\partial x}\right)\mathfrak{H}_z,\end{aligned}\right\}\ldots\ldots(\mathrm{IV}_b)$$

$$\mathfrak{E}=4\pi V^2\mathfrak{d}+[\mathfrak{p}.\mathfrak{H}]+[\mathfrak{v}.\mathfrak{H}]\ldots\ldots\ldots\ldots(\mathrm{V}_b)$$

Dans ces équations la signification du signe *Div* est encore déterminée par l'équation

$$Div\,\mathfrak{A}=\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial x}+\frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial y}+\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial z},$$

où $\mathfrak{A}$ est un vecteur quelconque.

Ainsi que je l'ai déjà dit, $\mathfrak{v}$ est la vitesse relative par rapport au système de coordonnées mobile. Si $\mathfrak{v}=0$ nous parlons de „repos"; nous entendons donc par là un *repos relatif* par rapport au système de coordonnées.

Dans la plupart des applications $\mathfrak{p}$ sera la vitesse du mouvement annuel de la terre.

§ 4. Nous allons maintenant faire subir aux équations une nouvelle transformation en introduisant les variables indépendantes suivantes:

$$x'=\frac{V}{\sqrt{V^2-\mathfrak{p}_x^2}}\,x,\ y'=y,\ z'=z,\ t'=t-\frac{\mathfrak{p}_x}{V^2-\mathfrak{p}_x^2}\,x\,..\,(1)$$

La dernière de ces grandeurs est le temps, calculé à partir d'un certain moment qui n'est pas le même pour tous les points de l'espace, mais dépend de l'endroit considéré. C'est pourquoi nous donnerons à t' le nom de „temps local".

Posons pour abréger

$$\frac{V}{\sqrt{V^2-\mathfrak{p}_x^2}}=k;$$

nous aurons alors les relations

$$\frac{\partial}{\partial x} = k\frac{\partial}{\partial x'} - k^2\frac{\mathfrak{p}_x}{V^2}\frac{\partial}{\partial t'},\ \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y'},\ \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z'},\ \frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t'}.$$

L'expression

$$\frac{\partial\mathfrak{A}_x}{\partial x'} + \frac{\partial\mathfrak{A}_y}{\partial y'} + \frac{\partial\mathfrak{A}_z}{\partial z'}$$

sera représentée par

$$Div'\,\mathfrak{A}.$$

Ensuite, au lieu des vecteurs $\mathfrak{d}$ et $\mathfrak{H}$ nous en introduisons deux autres $\mathfrak{F}'$ et $\mathfrak{H}'$, déterminés par les équations

$$\mathfrak{F}'_x = 4\pi V^2\mathfrak{d}_x,\ \mathfrak{F}'_y = 4\pi k V^2\mathfrak{d}_y - k\mathfrak{p}_x\mathfrak{H}_z,\ \mathfrak{F}'_z = 4\pi k V^2\mathfrak{d}_z + k\mathfrak{p}_x\mathfrak{H}_y,$$

$$\mathfrak{H}'_x = k\mathfrak{H}_x,\qquad \mathfrak{H}'_y = k^2\mathfrak{H}_y + 4\pi k^2\mathfrak{p}_x\mathfrak{d}_z,\quad \mathfrak{H}'_z = k^2\mathfrak{H}_z - 4\pi k^2\mathfrak{p}_x\mathfrak{d}_y.$$

Après simplification et combinaison des équations (I_b)—(V_b), on trouve alors

$$Div'\,\mathfrak{F}' = \frac{4\pi}{k}V^2\rho - 4\pi k\,\mathfrak{p}_x\rho\mathfrak{v}_x, \ldots\ldots\ldots\ldots (I_c)$$

$$Div'\,\mathfrak{H}' = 0, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (II_c)$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial\mathfrak{H}'_z}{\partial y'} - \frac{\partial\mathfrak{H}'_y}{\partial z'} &= 4\pi k^2\rho\mathfrak{v}_x + \frac{k^2}{V^2}\frac{\partial\mathfrak{F}'_x}{\partial t'}\\
\frac{\partial\mathfrak{H}'_x}{\partial z'} - \frac{\partial\mathfrak{H}'_z}{\partial x'} &= 4\pi k\rho\mathfrak{v}_y + \frac{k^2}{V^2}\frac{\partial\mathfrak{F}'_y}{\partial t'}\\
\frac{\partial\mathfrak{H}'_y}{\partial x'} - \frac{\partial\mathfrak{H}'_x}{\partial y'} &= 4\pi k\rho\mathfrak{v}_z + \frac{k^2}{V^2}\frac{\partial\mathfrak{F}'_z}{\partial t'}
\end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ldots (III_c)$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial\mathfrak{F}'_z}{\partial y'} - \frac{\partial\mathfrak{F}'_y}{\partial z'} &= -\frac{\partial\mathfrak{H}'_x}{\partial t'}\\
\frac{\partial\mathfrak{F}'_x}{\partial z'} - \frac{\partial\mathfrak{F}'_z}{\partial x'} &= -\frac{\partial\mathfrak{H}'_y}{\partial t'}\\
\frac{\partial\mathfrak{F}'_y}{\partial x'} - \frac{\partial\mathfrak{F}'_x}{\partial y'} &= -\frac{\partial\mathfrak{H}'_z}{\partial t'}
\end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ldots\ldots (IV_c)$$

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{E}_x &= \mathfrak{F}'_x + k\frac{\mathfrak{p}_x}{V^2}(\mathfrak{v}_y\mathfrak{F}'_y + \mathfrak{v}_z\mathfrak{F}'_z) + (\mathfrak{v}_y\mathfrak{H}'_z - \mathfrak{v}_z\mathfrak{H}'_y)\\ \mathfrak{E}_y &= \frac{1}{k}\mathfrak{F}'_y - k\frac{\mathfrak{p}_x}{V^2}\mathfrak{v}_x\mathfrak{F}'_y + \left(\frac{1}{k}\mathfrak{v}_z\mathfrak{H}'_x - \mathfrak{v}_x\mathfrak{H}'_z\right)\\ \mathfrak{E}_z &= \frac{1}{k}\mathfrak{F}'_z - k\frac{\mathfrak{p}_x}{V^2}\mathfrak{v}_x\mathfrak{F}'_z + \left(\mathfrak{v}_x\mathfrak{H}'_y - \frac{1}{k}\mathfrak{v}_y\mathfrak{H}'_x\right)\end{aligned}\right\} \ldots\ldots (V_c)$$

Posant $\mathfrak{v} = 0$, on déduit des trois dernières équations que

$$\mathfrak{F}'_x,\ \frac{1}{k}\mathfrak{F}'_y,\ \frac{1}{k}\mathfrak{F}'_z$$

sont les composantes de la force électrique pour des électrons en repos.

§ 5. Nous allons d'abord appliquer les équations obtenues à des phénomènes électrostatiques. Dans ces phénomènes $\mathfrak{v} = 0$ et $\mathfrak{H}' = 0$, tandis que le vecteur $\mathfrak{F}'$ est indépendant du temps. Pour déterminer ce vecteur nous avons les équations

$$\frac{\partial\mathfrak{F}'_z}{\partial y'} - \frac{\partial\mathfrak{F}'_y}{\partial z'} = 0,\ \frac{\partial\mathfrak{F}'_x}{\partial z'} - \frac{\partial\mathfrak{F}'_z}{\partial x'} = 0,\ \frac{\partial\mathfrak{F}'_y}{\partial x'} - \frac{\partial\mathfrak{F}'_x}{\partial y'} = 0,$$

$$Div'\,\mathfrak{F}' = \frac{4\pi}{k}V^2\rho.$$

Des trois premières il résulte que $\mathfrak{F}'$ dépend d'un potentiel ω, de sorte que

$$\mathfrak{F}'_x = -\frac{\partial\omega}{\partial x'},\ \mathfrak{F}'_y = -\frac{\partial\omega}{\partial y'},\ \mathfrak{F}'_z = -\frac{\partial\omega}{\partial z'},$$

et la quatrième équation donne, pour déterminer ce potentiel,

$$\frac{\partial^2\omega}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2\omega}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2\omega}{\partial z'^2} = -\frac{4\pi}{k}V^2\rho \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Soit maintenant S un système d'électrons qui n'ont pas d'autre mouvement que la vitesse de translation commune $\mathfrak{p}_x$; à ce système s'appliquent les équations précédentes. Imaginons un deuxième système S_0, *immobile*, que l'on déduit du système S en rendant k fois plus grandes les dimensions dans le sens de l'axe des x, tandis que les dimensions ne

sont pas modifiées dans les directions perpendiculaires à cet axe. Si de plus nous posons que les éléments de volume correspondants de S et S_0 aient des charges égales, la densité ρ_0 en un point P_0 de S_0 est k fois plus petite que la densité au point correspondant P de S, de sorte que

$$\rho_0 = \frac{1}{k}\rho.$$

Si x, y, z sont les coordonnées de P, les grandeurs x', y', z', déterminées par (1), peuvent être considérées comme les coordonnées de P_0.

Dans le système en repos les composantes de la force électrique, que nous appellerons $\mathfrak{E}_0$, sont déterminées par un potentiel ω_0; comme dans ce système $k = 1$, on a évidemment

$$\mathfrak{E}_{0x} = -\frac{\partial \omega_0}{\partial x'},\ \mathfrak{E}_{0y} = -\frac{\partial \omega_0}{\partial y'},\ \mathfrak{E}_{0z} = -\frac{\partial \omega_0}{\partial z'},$$

et le potentiel ω_0 est lui-même déterminé par

$$\frac{\partial^2 \omega_0}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \omega_0}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 \omega_0}{\partial z'^2} = -4\pi V^2 \rho_0 = -\frac{4\pi}{k} V^2 \rho.$$

Cette équation, comparée avec (2), nous apprend qu'en des points correspondants

$$\omega = \omega_0$$

et par conséquent

$$\mathfrak{F}'_x = \mathfrak{E}_{0x},\ \mathfrak{F}'_y = \mathfrak{E}_{0y},\ \mathfrak{F}'_z = \mathfrak{E}_{0z}.$$

D'après ce qui a été dit à la fin du § 4, il résulte de là que

$$\mathfrak{E}_{0x},\ \frac{1}{k}\mathfrak{E}_{0y},\ \frac{1}{k}\mathfrak{E}_{0z}$$

sont les composantes de la force électrique agissant dans le système S.

Dans la direction de l'axe des x on a la même force électrique que dans S_0, mais les composantes parallèles aux axes des y et des z sont k fois plus petites dans le système S que dans le système S_0.

A l'aide de ce résultat, que j'ai déjà déduit antérieurement, toute question d'électrostatique, relative à un système mobile, peut être ramenée à une question analogue relative à un système en repos; seulement,

dans ce dernier on doit rendre les dimensions dans le sens du mouvement k fois plus grandes que dans le premier système A la distribution d'équilibre des électrons sur un conducteur C, qui se déplace avec la vitesse $\mathfrak{p}_x$, répond p. ex. une distribution d'équilibre sur un conducteur en repos C_0; la différence entre les deux distributions est donnée par nos formules. Je n'y insisterai pas maintenant, et je me contenterai de faire remarquer que, si la force électrique $\mathfrak{E}_0$ est perpendiculaire à la surface de C_0, d'après les considérations précédentes la force électrique dans le système mobile sera également perpendiculaire à la surface de C.

L'expression

$$k = \left(1 - \frac{\mathfrak{p}_x^2}{V^2}\right)^{-1/2}$$

n'excédant l'unité que d'une quantité du deuxième ordre — $\frac{\mathfrak{p}_x}{V}$ étant considéré comme du premier ordre — l'influence du mouvement terrestre sur les phénomènes électrostatiques n'est que du second ordre.

§ 6. Revenons maintenant aux équations générales (I_e)—(V_e) et appliquons les aux phénomènes d'optique. Admettons donc que nous ayons un système de corps pondérables où existent des électrons pouvant osciller autour de positions d'équilibre déterminées, et supposons que dans ce système se propage un mouvement lumineux, consistant en de telles vibrations des électrons, accompagnées de vibrations électriques dans l'éther. Pour plus de simplicité nous nous figurerons que, s'il n'y a pas de mouvement lumineux, le système entier est au repos; nous ne considérons donc pas les mouvements moléculaires.

Nous commencerons par simplifier les équations en négligeant 1°. les termes du second ordre, ce qui rend $k = 1$, de sorte que la force électrique pour des électrons en repos devient $\mathfrak{F}'$, et 2°. le dernier terme de (I_e) et les termes en $\mathfrak{v}_x$, $\mathfrak{v}_y$, $\mathfrak{v}_z$ dans (V_e).

Pour justifier ces dernières simplifications j'aurai recours à certaines hypothèses.

a. Nous supposerons d'abord que, dans les vibrations lumineuses, les déplacements des électrons puissent être considérés comme infiniment petits, même par rapport à leurs dimensions, et que l'on puisse négliger tout ce qui est du second ordre par rapport à ces déplacements. Si les déplacements sont infiniment petits, il en est de même des vitesses, ainsi que de toutes les grandeurs qui n'interviennent que par suite

des vibrations des électrons, p. ex. les valeurs de $\mathfrak{H}'_x$, $\mathfrak{H}'_y$, $\mathfrak{H}'_z$. Nous pouvons donc laisser de côté, comme étant du deuxième ordre, les derniers termes des équations (V_c).

b. Comparons maintenant entre eux les différents termes de l'équation (I_c). Par suite du déplacement, la densité ρ en un point déterminé de l'espace est devenue autre que la densité primitive ρ_0. Nous avons déjà supposé que dans un électron la densité varie d'une manière continue de point en point, de sorte que nous pouvons admettre que les dérivées de la densité par rapport aux coordonnées seront de l'ordre $\frac{\rho_0}{a}$, a représentant le diamètre d'un électron.

Si maintenant $\mathfrak{a}$ est le déplacement à partir de la position d'équilibre, on trouve facilement que

$$\rho = \rho_0 - \frac{\partial}{\partial x}(\rho_0 \, \mathfrak{a}_x) - \frac{\partial}{\partial y}(\rho_0 \, \mathfrak{a}_y) - \frac{\partial}{\partial z}(\rho_0 \, \mathfrak{a}_z).$$

Dans cette expression, ce sont les trois derniers termes qui nous intéressent. Si c est l'amplitude des vibrations, ces termes sont de l'ordre $\frac{c\rho_0}{a}$, de sorte que dans le premier terme du second membre de (I_c) entrent des termes de l'ordre

$$\frac{V^2 c \rho_0}{a} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (3)$$

Quant au dernier terme de (I_c), il est de l'ordre

$$\frac{\mathfrak{p}_x \rho_0 c}{T}, \dots\dots\dots\dots\dots\dots (4)$$

T étant la durée d'une vibration. Divisant (4) par (3) on trouve

$$\frac{\mathfrak{p}_x}{V} \cdot \frac{a}{VT}.$$

Nous pouvons donc négliger (4) par rapport à (3), parce que les dimensions des électrons sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde.

c. Pour ce qui regarde enfin les termes en $\frac{\mathfrak{p}_x}{V^2}$ de (V_c), la chose est moins simple que pour les termes en $\mathfrak{H}'_x$, $\mathfrak{H}'_y$, $\mathfrak{H}'_z$ de ces mêmes équations.

En effet, il n'est pas permis de dire que les forces $\mathfrak{F}'_x$, $\mathfrak{F}'_y$, $\mathfrak{F}'_z$ sont nulles dans l'état de repos du système, et que par conséquent leurs valeurs pour un état vibratoire sont du même ordre de grandeur que les déplacements infiniment petits. A l'intérieur d'un électron il y a déjà un certain $\mathfrak{F}'$, même lorsque cet électron se trouve dans sa position d'équilibre. Si, en un point déterminé de l'espace, $\mathfrak{F}'_0$ est la force dans l'état de repos, ce n'est que la différence $\mathfrak{F}'—\mathfrak{F}'_0$ qui peut être regardée comme infiniment petite. On pourra donc, dans les termes dont il s'agit maintenant, remplacer $\mathfrak{F}'_x$, $\mathfrak{F}'_y$ et $\mathfrak{F}'_z$ par $\mathfrak{F}'_{0x}$, $\mathfrak{F}'_{0y}$ et $\mathfrak{F}'_{\rho z}$. Introduisons maintenant deux nouvelles hypothèses, savoir 1°. qu'un électron ne peut avoir qu'un mouvement de translation, et 2°. que les forces électriques agissant sur les différentes parties d'un électron dans la position d'équilibre ne donnent pas de résultante qui tende à produire une telle translation. Nous aurons alors pour l'électron entier, $d\tau$ étant un élément de volume,

$$\int \rho_0 \mathfrak{F}'_{0y} \, d\tau = \int \rho_0 \mathfrak{F}'_{0z} \, d\tau = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

Appliquons maintenant p. ex. la seconde des équations (V_c) aux divers points d'un électron, chaque fois pour le même instant général t; l'intégrale

$$\int \rho \mathfrak{E}_y \, d\tau$$

donne alors la force totale que l'électron subit en vertu des actions électriques. Comme deuxième terme du second membre on trouve

$$-\frac{\mathfrak{p}_x}{V^2} \int \rho \mathfrak{v}_x \mathfrak{F}'_y \, d\tau,$$

où l'on peut maintenant remplacer $\mathfrak{F}'_y$ par $\mathfrak{F}'_{0y}$ et ρ par ρ_0. On obtient ainsi

$$-\frac{\mathfrak{p}_x}{V^2} \mathfrak{v}_x \int \rho_0 \mathfrak{F}'_{0y} \, d\tau,$$

ce qui disparaît en vertu de (5).

Les équations (V_c) deviennent ainsi $\mathfrak{E} = \mathfrak{F}'$; c. à d. que même pour des électrons en mouvement $\mathfrak{F}'$ peut être considéré comme la force électrique.

Si, comme nous le supposions, un électron ne peut avoir qu'un mou-

vement de translation, de sorte que $\mathfrak{a}_x$, $\mathfrak{a}_y$, $\mathfrak{a}_z$ sont les mêmes en tous ses points, on peut écrire pour ρ, dans le premier terme après le signe d'égalité de l'équation (I_c),

$$\rho_0 - \mathfrak{a}_x \frac{\partial \rho_0}{\partial x'} - \mathfrak{a}_y \frac{\partial \rho_0}{\partial y'} - \mathfrak{a}_z \frac{\partial \rho_0}{\partial z'},$$

puisque ρ_0 est indépendant de t.

§ 7. Si nous négligeons maintenant les divers termes dont il a été question plus haut, et que nous retranchons des équations celles que l'on obtient en posant $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{v} = 0$, nous obtenons les équations qui déterminent le vecteur $\mathfrak{H}'$ (qui n'existe pas dans l'état d'équilibre) et le vecteur $\mathfrak{F}' - \mathfrak{F}'_0$. Comme $\mathfrak{F}'_0$ est la force électrique dans l'état d'équilibre et que, comme nous venons de le dire, $\mathfrak{F}'$ est la force électrique pendant le mouvement, le vecteur $\mathfrak{F}' - \mathfrak{F}'_0$ sera l'excès de la force électrique pendant le mouvement sur la force électrique primitive, et il est clair que nous n'avons affaire qu'à *cette* force $\mathfrak{F}' - \mathfrak{F}'_0$, puisque les forces $\mathfrak{F}'_0$ sont incapables de produire un mouvement des électrons.

Remplaçant maintenant $\mathfrak{F}' - \mathfrak{F}'_0$ par $\mathfrak{F}'$, nous obtenons les équations suivantes:

$$Div'\,\mathfrak{F}' = -4\pi V^2\left(\mathfrak{a}_x \frac{\partial \rho_0}{\partial x'} + \mathfrak{a}_y \frac{\partial \rho_0}{\partial y'} + \mathfrak{a}_z \frac{\partial \rho_0}{\partial z'}\right), \ldots \quad (I_d)$$

$$Div'\,\mathfrak{H}' = 0, \ldots \quad (II_d)$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial y'} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial z'} = 4\pi \rho_0 \frac{\partial \mathfrak{a}_x}{\partial t'} + \frac{1}{V^2}\frac{\partial \mathfrak{F}'_x}{\partial t'}, \text{ etc.} \ldots \quad (III_d)$$

$$\frac{\partial \mathfrak{F}'_z}{\partial y'} - \frac{\partial \mathfrak{F}'_y}{\partial z'} = -\frac{\partial \mathfrak{H}'_x}{\partial t'}, \text{ etc.} \ldots \quad (IV_d)$$

Nous admettrons en outre que les électrons sont si petits qu'il est permis de ne pas tenir compte de la différence des temps locaux en divers points d'un même électron, de sorte que le déplacement $\mathfrak{a}_x$ p. ex, qui doit être pour les divers points une même fonction du temps t, peut également être considéré comme la même fonction de t' pour tous.

Les équations (I_d)—(IV_d) ont maintenant tout à fait la même forme que celles relatives à un système sans translation; elles s'appliqueraient à un tel système si t' était le temps général, x', y', z' les coordonnées par rapport à des axes fixes, ρ_0 la densité, $\mathfrak{a}$ le déplacement, $\mathfrak{H}'$ la force

magnétique et $\mathfrak{F}'$ l'excès de la force électrique pendant le mouvement sur celle qui existe à l'état d'équilibre.

Avant de tirer toutefois, de cette égalité de forme entre les équations des systèmes *avec* et *sans* translation, quelque conclusion relative aux états de mouvement possibles, nous devons songer qu'aux équations (I_d)—(IV_d) doivent encore être ajoutées les équations de mouvement pour les électrons, et que nous avons à tenir compte, pour y arriver, non seulement des forces électriques, mais encore d'autres forces que nous appellerons moléculaires. Dans la discussion de l'effet de ces forces, nous admettrons que les distances auxquelles elles agissent sont si petites qu'il est permis de négliger la différence entre les temps locaux de deux particules qui agissent l'une sur l'autre.

§ 8. Imaginons deux systèmes matériels, l'un S avec, l'autre S_0 sans translation, mais identiques sous tous les autres rapports. Pour le premier nous introduisons le temps local t', et pour le second nous représentons par t' le temps général. Pour tous deux nous donnons à ρ_0, $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{F}'$ et $\mathfrak{H}'$ la signification mentionnée ci-dessus; nous aurons alors pour les deux systèmes les équations (I_d)—(IV_d).

De plus nous nous figurons des mouvements tels que, si à l'instant général t' il existe en un point (x', y', z') de S_0 une certaine matière pondérable ou une certaine charge électrique, il existe au même point de S, et à l'instant local t', précisément la même matière ou la même charge; cela entraîne naturellement qu'aux points (x', y', z') des deux systèmes, et à des instants correspondants, il existe la même densité ρ_0, le même déplacement $\mathfrak{a}$, la même vitesse et la même accélération. Puisqu'une partie des variables dépendantes, dans les équations relatives à S_0 et S, dépend ainsi de la même manière des variables indépendantes, il est possible de satisfaire aux équations relatives à S en faisant dépendre les autres variables dépendantes de x', y', z', t', de la même manière que pour S_0.

Si donc les grandeurs $\mathfrak{a}_x$, $\mathfrak{a}_y$, $\mathfrak{a}_z$, considérées comme fonctions de x', y', z' et t', se rapportent à un état de mouvement réel dans S_0, et si nous prenons pour les $\mathfrak{a}_x$, $\mathfrak{a}_y$, $\mathfrak{a}_z$ relatifs à S les mêmes fonctions, la force électrique exprimée en fonction de x', y', z' et t' sera également la même dans les deux systèmes. Ce que nous venons de dire ci-dessus des systèmes S et S_0 entraîne aussi que dans un très petit espace autour du point (x', y', z'), si petit que l'on puisse y négliger les différences

entre les temps locaux, on trouve à des instants correspondants exactement la même distribution de la matière. Si nous admettons donc que la translation *ne* modifie *pas* les forces moléculaires, c. à d. que dans les deux systèmes ces forces dépendent de la même manière de la distribution de la matière, un électron de S ne subira pas seulement la même force électrique, mais encore la même force moléculaire que l'électron correspondant de S_0. En outre, comme les masses et les accélérations sont les mêmes dans les deux cas, il sera satisfait aux équations de mouvement des électrons dans S dès qu'il en est ainsi dans S_0, de sorte qu'à chaque état de mouvement dans S_0 correspond, de la manière susdite, un état possible de mouvement dans S. Nous arrivons ainsi à la conclusion suivante:

S'il peut exister dans un corps ou un système de corps sans translation un état de mouvement où les déplacements des électrons et les composantes des vecteurs $\mathfrak{F}'$ et $\mathfrak{H}'$ sont des fonctions déterminées des coordonnées et du temps, dans le même corps, ou le même système, animé d'une translation, il peut exister un état de mouvement où les déplacements et les composantes de $\mathfrak{F}'$ et $\mathfrak{H}'$ sont les mêmes fonctions des coordonnées et du temps local. Telle est la proposition que j'ai déduite antérieurement en suivant une voie beaucoup plus longue, et par laquelle s'expliquent la plupart des phénomènes dont il est question dans la théorie de l'aberration.

§ 9. Pour arriver à cette proposition j'ai admis que les forces moléculaires ne s'exercent qu'à des distances extrêmement petites. Si la distance entre deux quantités de matière, agissant encore sensiblement l'une sur l'autre, était si grande que l'on ne pourrait pas négliger la différence de leurs temps locaux, la proposition ne serait plus vraie si les forces moléculaires n'étaient absolument pas modifiées par la translation. On reconnaît toutefois que la proposition serait encore exacte si ces forces étaient modifiées de telle façon que la force agissant entre les points matériels (x_1', y_1', z_1') et (x_2', y_2', z_2') ne dépendît pas des coordonnées *au même instant absolu*, mais des coordonnées *au même temps local*. S'il existait donc des phénomènes sur lesquels l'inégalité des temps locaux, pour des particules agissant l'une sur l'autre, pourrait avoir une influence sensible, et si néanmoins l'expérience prouvait que la proposition précédente est applicable à des états de mouvement correspondants, ce serait là une indication

de l'existence d'une influence, comme celle dont nous venons de parler, de la translation sur les forces moléculaires, ce qui prouverait que ces forces sont transmises par l'éther. Il se peut que la rotation naturelle du plan de polarisation soit un phénomène de ce genre.

§ 10. Nous avons jusqu'ici négligé les termes de l'ordre $\mathfrak{p}_x^2/V^2$. On sait que ces termes interviennent dans l'expérience d'interférence de M. MICHELSON, où deux rayons lumineux interféraient après avoir parcouru dans un sens et dans l'autre des distances assez grandes, l'un parallèlement à la direction du mouvement terrestre, l'autre perpendiculairement à cette direction. Pour expliquer le résultat négatif de cette expérience, FITZGERALD et moi nous avons admis que par la translation les dimensions des solides qui portaient les instruments dont M. MICHELSON s'est servi étaient modifiées.

Récemment, M. LIÉNARD a émis l'opinion [1]) que ma théorie conduirait à un résultat positif de l'expérience, si cette dernière pouvait être faite dans de telles conditions, que les rayons traverseraient non pas l'air mais un diélectrique solide ou liquide.

Il est impossible de prévoir avec certitude ce que l'on observerait dans ce cas puisque, admettant l'hypothèse du changement des dimensions, l'on devrait admettre aussi une modification des positions relatives des molécules de la substance traversée par la radiation. De plus, le déplacement pourrait modifier les forces moléculaires, et cette influence pourrait très bien avoir une grandeur du deuxième ordre.

Les considérations suivantes pourront servir, non à prouver que l'expérience doit toujours donner un résultat négatif, mais à faire voir que tel pourrait fort bien être le cas, et à mettre en lumière ce que cela signifierait au point de vue théorique.

Je reviens à cet effet aux équations (I_e)—(V_e) et je commence par y négliger, et pour les mêmes raisons, les termes omis au § 6. Par $\mathfrak{F}'$ et $\mathfrak{E}$ (force électrique) j'entends l'excès de ces vecteurs pendant le mouvement sur les mêmes grandeurs à l'état d'équilibre (§ 7). Puis je mets les équations sous la même forme que celles qui se rapportent à un système en repos, en introduisant, à la place de x', y', z', t', $\mathfrak{F}'$, $\mathfrak{H}'$, $\mathfrak{a}$ et ρ_0, de nouvelles grandeurs qui se distinguent des anciennes par cer-

[1]) L'Éclairage Électrique, 20 et 27 août 1898.

tains facteurs constants; pour l'uniformité des formules, j'affecterai toutes ces nouvelles grandeurs d'un double accent.

En désignant par ε un facteur indéterminé, ne différant de l'unité que d'une quantité du deuxième ordre, nous poserons

$$x = \frac{\varepsilon}{k} x'', \quad y = \varepsilon y'', \quad z = \varepsilon z'', \ldots \ldots \ldots \ldots (6)$$

$$\mathfrak{a}_x = \frac{\varepsilon}{k} \mathfrak{a}''_x, \quad \mathfrak{a}_y = \varepsilon \mathfrak{a}''_y, \quad \mathfrak{a}_z = \varepsilon \mathfrak{a}''_z, \ldots \ldots \ldots (7)$$

$$\rho_0 = \frac{k}{\varepsilon^3} \rho''_0, \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (8)$$

$$\mathfrak{F}'_x = \frac{1}{\varepsilon^2} \mathfrak{F}''_x, \quad \mathfrak{F}'_y = \frac{1}{\varepsilon^2} \mathfrak{F}''_y, \quad \mathfrak{F}'_z = \frac{1}{\varepsilon^2} \mathfrak{F}''_z,$$

$$\mathfrak{H}'_x = \frac{k}{\varepsilon^2} \mathfrak{H}''_x, \quad \mathfrak{H}'_y = \frac{k}{\varepsilon^2} \mathfrak{H}''_y, \quad \mathfrak{H}'_z = \frac{k}{\varepsilon^2} \mathfrak{H}''_z,$$

$$t' = k \varepsilon t'', \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (9)$$

de sorte que t'' est un temps local modifié; les équations prennent alors la forme suivante:

$$Div'' \mathfrak{F}'' = 4 \pi V^2 \left(-\mathfrak{a}''_x \frac{\partial \rho''_0}{\partial x''} - \mathfrak{a}''_y \frac{\partial \rho''_0}{\partial y''} - \mathfrak{a}''_z \frac{\partial \rho''_0}{\partial z''} \right), \ldots (\mathrm{I_e})$$

$$Div'' \mathfrak{H}'' = 0, \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (\mathrm{II_e})$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}''_z}{\partial y''} - \frac{\partial \mathfrak{H}''_y}{\partial z''} = 4 \pi \rho_0'' \frac{\partial \mathfrak{a}''_x}{\partial t''} + \frac{1}{V^2} \frac{\partial \mathfrak{F}''_x}{\partial t''}, \text{ etc.} \ldots \ldots (\mathrm{III_e})$$

$$\frac{\partial \mathfrak{F}''_z}{\partial y''} - \frac{\partial \mathfrak{F}''_y}{\partial z''} = - \frac{\partial \mathfrak{H}''_x}{\partial t''}, \text{ etc.} \ldots \ldots \ldots \ldots (\mathrm{IV_e})$$

$$\mathfrak{E}_x = \frac{1}{\varepsilon^2} \mathfrak{F}''_x, \quad \mathfrak{E}_y = \frac{1}{k \varepsilon^2} \mathfrak{F}''_y, \quad \mathfrak{E}_z = \frac{1}{k \varepsilon^2} \mathfrak{F}''_z \ldots \ldots (\mathrm{V_e})$$

Les équations $(\mathrm{I_e})$ — $(\mathrm{IV_e})$ peuvent évidemment s'appliquer aussi à un système en repos; x'', y'', z'' représentent alors les coordonnées, t'' le

temps général, $\mathfrak{a}''$ le déplacement, ρ''_0 la densité, $\mathfrak{H}''$ la force magnétique et $\mathfrak{F}''$ la force électrique.

Soit maintenant S_0 un pareil système en repos, système réellement existant, et S un deuxième système, animé d'une translation, dans lequel les grandeurs x'', y'', z'', $\mathfrak{a}''$, ρ'', t'' sont liées aux coordonnées, déplacements, densité et temps par les relations (6)—(9). Nous supposons que dans l'état d'équilibre ρ''_0 dépend de x'', y'', z'' de la même façon dans les deux systèmes. Cela inclut que le système S peut être déduit de S_0 par les dilatations indiquées par (6), et que dans ces dilatations la charge de chaque élément de volume n'est pas modifiée. Nous admettrons que, quand on imprime un mouvement de translation à un système S_0 primitivement en repos, ce système passe *de lui-même* à l'état S. Nous admettrons en outre que S peut être déduit de cette façon de S_0, et qu'on obtient S par le fait même d'une translation communiquée à S_0, non seulement pour ce qui regarde la position des électrons, mais encore au point de vue de la distribution de toute autre matière.

Quant aux mouvements des deux systèmes nous les supposerons tels qu' à des moments correspondants — c'est-à-dire pour les mêmes valeurs de t'' —, les configurations de S_0 et de S aient toujours entre elles la même relation que nous venons d'indiquer pour les positions d'équilibre, c'est-à-dire qu'on obtienne toujours la configuration de S en faisant subir à celle de S_0 les dilatations (6). Il s'ensuit que dans les deux systèmes $\mathfrak{a}''_x$, $\mathfrak{a}''_y$, $\mathfrak{a}''_z$ seront les mêmes fonctions de x'', y'', z'' et t'', et il sera possible de satisfaire aux équations en prenant également pour $\mathfrak{F}''_x$, $\mathfrak{H}''_x$ etc. les mêmes fonctions dans les deux cas.

C'est ainsi qu'en partant d'un état de mouvement réellement existant dans S_0 on obtient un état de mouvement fictif du système S. Reste à savoir quelles conditions doivent être remplies pour que ce mouvement puisse réellement avoir lieu dans S, c'est-à-dire dans un système que nous pouvons considérer comme *le même* que S_0, modifié seulement par la translation. Pour répondre à cette question, nous considérerons les composantes de la force qui agit sur un électron.

D'après (V_e) la force électrique suivant l'axe des x est dans S $\frac{1}{\varepsilon^2}$ fois plus grande que la force correspondante dans S_0, tandis que les autres composantes de la force électrique doivent être prises avec le facteur $\frac{1}{k\varepsilon^2}$. Quand aux forces moléculaires, nous allons supposer que

les distances auxquelles elles sont sensibles soient si petites que l'on puisse introduire la simplification mentionnée au § 7, et ensuite que ces forces ne subissent pas de modification de l'ordre $\mathfrak{p}_x/V$. Il pourrait néanmoins exister une modification du second ordre, et je supposerai qu'il en est réellement ainsi. J'admettrai en effet que, si l'on a dans S et S_0 *la même* matière pondérable, les composantes des forces moléculaires dans les deux systèmes se distinguent par le même facteur que les composantes des forces électriques. La même relation existe alors entre les forces totales, et l'état de mouvement imaginé dans S pourra exister, si ce qui vient d'être admis pour les forces s'applique aussi aux produits des masses et des accélérations.

D'après nos hypothèses, les accélérations dans les directions des trois axes sont dans S respectivement $\frac{1}{k^3\varepsilon}$, $\frac{1}{k^2\varepsilon}$, $\frac{1}{k^2\varepsilon}$ fois plus grandes que dans S_0. Par la considération des accélérations et des forces dans le sens de l'axe des x, on arrive donc à un rapport des masses égal à $\frac{k^3}{\varepsilon}$, et par la considération des autres composantes au rapport $\frac{k}{\varepsilon}$.

Si nous avions trouvé la même valeur, ce rapport aurait pu devenir égal à 1 pour une valeur déterminée de ε. A présent cela n'est possible que pour une des deux valeurs. Pour faire en sorte que le mouvement imaginé de S puisse avoir lieu, et que, par conséquent, les phénomènes dans un corps en repos et dans un corps mobile se correspondent de la manière indiquée, nous devons donc admettre que les masses des électrons se modifient pendant que, par les dilatations (6), le système S_0 passe à l'état S, et ces modifications doivent être telles que des accélérations dans diverses directions doivent être multipliées par des masses inégales. Cette idée n'est pas tout à fait inadmissible, puisque la masse effective d'un électron peut dépendre de ce qui se passe dans l'éther, et pendant une translation la direction de celle-ci et une direction perpendiculaire ne sont pas équivalentes.

Si cette idée pouvait être admise on pourrait déduire, de la façon indiquée par nos formules, d'un état de mouvement sur une terre en repos, un état de mouvement qui serait possible dans le même système mais placé sur une terre en mouvement. Et c'est un point digne de remarque que les dilatations déterminées par (6) sont précisément celles que j'ai dû admettre pour expliquer l'expérience de M. MICHELSON. Remar-

quons encore que le facteur ε doit avoir une valeur déterminée, que l'on ne pourrait toutefois arriver à connaître que par une connaissance plus approfondie des phénomènes.

Si toutes les hypothèses précédentes étaient exactes, l'expérience de M. MICHELSON devrait donner un résultat négatif, indépendamment de la substance traversée par les rayons lumineux, et même quand un des rayons traverse p. ex. l'air, l'autre du verre. Si l'on observait dans le cas S_0, c. à d. la terre étant immobile, une certaine distribution d'ombre et de lumière (franges d'interférence) dans le système, on devrait observer dans le cas S une distribution d'ombre et de lumière que l'on pourrait déduire de la précédente par les dilatations (6), à condition d'opérer dans le cas S avec une lumière dont la durée de vibration serait $k\varepsilon$ fois aussi grande que pour S_0. La nécessité de cette dernière condition résulte de (9). Mais comme ce nombre $k\varepsilon$ serait le même dans toutes les positions de l'appareil, on arrive à cette conclusion que si l'on tournait l'appareil, en opérant continuellement avec *la même* espèce de lumière, les franges d'interférence coïncideraient constamment avec les mêmes parties du système pondérable (p. ex. avec les mêmes divisions d'un micromètre).

LA THÉORIE DE L'ABERRATION DE STOKES DANS L'HYPOTHÈSE D'UN ÉTHER QUI N'A PAS PARTOUT LA MÊME DENSITÉ, [1])

PAR

H. A. LORENTZ.

On sait que dans la théorie de l'aberration développée par M. STOKES on doit admettre que l'éther est animé d'un mouvement irrotationnel et a, en chaque point de la surface de la terre, la même vitesse que cette planète dans son mouvement annuel. J'ai démontré antérieurement que ces deux conditions sont contradictoires, mais cette démonstration ne s'applique qu'à un éther qui a partout la même densité.

M. le Prof. PLANCK, de Berlin, a eu l'obligeance de me faire remarquer que l'on pourrait satisfaire aux deux conditions en supposant l'éther compressible et capable d'être condensé autour de la terre, sous l'action de la pesanteur, tout comme une masse gazeuse. Il devrait y avoir, il est vrai, toujours quelque glissement, mais la vitesse relative de l'éther par rapport à la terre pourrait être rendue aussi petite que l'on veut. Il suffirait pour cela d'admettre une condensation suffisante.

Voici le calcul fait à ce sujet par M. PLANCK, qui m'a permis de le publier ici.

Au lieu de laisser la terre traverser l'éther avec une vitesse de translation constante nous supposerons, ce qui revient au même, que l'éther se meuve le long d'une terre immobile, de manière à avoir à l'infini une vitesse constante c, de direction constante. Nous considérerons le mouvement comme stationnaire et irrotationnel, et nous attribuerons à l'éther les mêmes propriétés qu'à un gaz. Il suivra la loi de BOYLE et sera attiré par la terre suivant la loi de NEWTON.

Comme origine des coordonnées je choisirai le centre de la terre et comme axe des z la direction de la vitesse c; je représenterai par r la

---

[1]) Traduit de *Zittingsversl. der Akad. v. Wet.* te Amsterdam, 7. p. 523, 1899.



distance au centre et par r_0 le rayon terrestre. Soient enfin Φ le potentiel de vitesse, p la pression, k la densité, μ le rapport constant $\frac{k}{p}$, V le potentiel de la pesanteur par unité de masse,

$$g = \frac{\partial V}{\partial r} \; (r = r_0)$$

l'accélération à la surface de la terre.

On a les deux équations:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

et

$$\int \frac{dp}{k} + V + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z}\right)^2\right\} = const. \ldots\ldots (2)$$

Nous admettrons maintenant que, dans cette dernière équation, les changements que subit de point en point le terme qui contient le carré de la vitesse puissent être négligés par rapport aux changements des deux premiers termes; un examen plus approfondi apprend que cela est permis pour des valeurs de c suffisamment petites. L'équation devient alors

$$\int \frac{dp}{k} + V = const.,$$

ou bien, comme

$$V = -g\frac{r_0^2}{r},$$

$$\log k - \mu g \frac{r_0^2}{r} = const.$$

Si k_0 est la densité à la surface de la terre et

$$\mu g r_0^2 = \alpha,$$

on peut écrire

$$\log k - \log k_0 - \alpha\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0}\right) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Il est clair que l'hypothèse que nous venons de faire relativement au dernier terme du premier membre de (2) revient à supposer que la

façon dont la densité de l'éther varie de point en point est indépendante du mouvement, et que l'on a donc affaire au même état de condensation que celui qui existerait autour d'une terre immobile.

Substituant dans l'équation (1) la valeur trouvée pour k, on obtient pour déterminer ϕ une équation différentielle, à laquelle on satisfait en posant

$$\phi = z\left[a\left(\frac{\alpha}{2r}-1\right)+b\left(\frac{\alpha}{2r}+1\right)e^{-\frac{\alpha}{r}}\right], \dots\dots\dots (4)$$

valeur choisie de telle manière qu'on puisse encore tenir compte des autres conditions du problème. Pour la détermination des constantes a et b on a les conditions:

1°. pour $r = \infty$

$$\frac{\partial\phi}{\partial x} = \frac{\partial\phi}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial\phi}{\partial z} = c,$$

2°. pour $r = r_0$

$$\frac{\partial\phi}{\partial r} = 0.$$

On en déduit

$$-a + b = c \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (5)$$

et

$$a = \left(\frac{\alpha^2}{2r_0^2} + \frac{\alpha}{r_0} + 1\right)e^{-\frac{\alpha}{r_0}}b \dots\dots\dots\dots\dots (6)$$

De là résulte ensuite la vitesse avec laquelle l'éther glisse le long de la surface terrestre:

$$v = \frac{\alpha^3}{4r_0^3} \cdot e^{-\frac{\alpha}{r_0}} b \sin\vartheta, \dots\dots\dots\dots\dots (7)$$

où ϑ est l'angle que forme avec la direction du mouvement terrestre le rayon mené vers le point considéré. M. Planck fait maintenant remarquer que, si $\frac{\alpha}{r_0}$ est suffisamment grand, en vertu de la formule (6), a sera très petit en comparaison de b. D'après (5) on a donc à très peu près $b = c$, mais, précisément en vertu de la petite valeur de $e^{-\frac{\alpha}{r_0}}$, la valeur de v donnée par (7) pourra devenir très petite par rapport à c.

Si le rapport entre la pression et la densité était le même pour l'éther que pour l'air à 0°, et si la pesanteur agissait sur l'éther avec la même intensité que sur la matière pondérable, on aurait

$$\frac{\alpha}{r_0} = 800 \text{ environ}$$

et le glissement serait complètement insensible. Mais la condensation serait énorme, puisque d'après (3) le rapport n entre les densités pour $r = r_0$ et $r = \infty$ est

$$e^{\frac{\alpha}{r_0}}.$$

Du reste, une aussi grande condensation n'est pas nécessaire pour obtenir un entraînement de l'éther avec la terre qui suffise pour expliquer les phénomènes. On pourrait donc admettre que le rapport $\frac{k}{p}$ est plus petit que pour l'air, ou bien g plus petit que pour la matière pondérable.

Cependant, il faut toujours supposer une condensation assez considérable. Si nous admettons que la constante d'aberration est exactement connue à $^1/_2$ pour cent près, la vitesse avec laquelle, dans la théorie de STOKES, l'éther glisse le long de la surface terrestre ne devra pas dépasser $^1/_2$ pour cent de la vitesse terrestre. Je trouve maintenant que si l'on posait $\frac{\alpha}{r_0} = 10$ on trouverait pour la plus grande valeur de la vitesse de glissement $0{,}011\, c$, ce qui serait une valeur trop élevée; mais pour $\frac{\alpha}{r_0} = 11$ cette valeur devient $0{,}0055\, c$. Le rapport $\frac{\alpha}{r_0}$ devrait donc être au moins 11, ce qui correspondrait à une condensation $n = e^{11}$.

Par des calculs que je crois inutile de publier, on peut examiner jusqu'à quel point, dans ces divers cas, il est permis de faire la simplification que nous avons introduite dans l'équation (2). On constate qu'elle n'est pas permise à grande distance de la terre, mais bien près de la surface, précisément à cause de la petitesse des vitesses relatives dans cette région. Nous pouvons déduire de là que les résultats obtenus en ce qui concerne le degré de condensation sont exacts, quoique l'état de mouvement dans l'éther raréfié, à grande distance de la planète, s'écarte sensiblement de celui déterminé par (4).

La condensation devrait, à la verité, être encore plus grande que ne l'indiquent les chiffres précédents. C'est ce que l'on reconnaît en songeant que le soleil aussi attirerait l'éther, de sorte que l'espace dans lequel se meut la terre contiendrait déjà de l'éther condensé; la terre y devrait occasionner une nouvelle condensation.

Il convient de remarquer, d'abord que l'on arriverait aux mêmes résultats en admettant une autre loi d'attraction que celle de NEWTON, ensuite qu'il est très naturel qu'en supposant un degré de condensation suffisant on puisse arriver à une petite vitesse relative de l'éther par rapport à la surface de la terre. Pour le faire voir, nous supposerons qu'en dehors d'une sphère concentrique à la terre l'éther ait partout la même petite densité k, et à l'intérieur de cette sphère une densité k', uniforme aussi mais plus grande. Si la terre était immobile et si l'éther se déplaçait, *en dehors de* la sphère, avec des vitesses de l'ordre c, la quantité d'éther qui pénètre *dans* la sphère devrait évidemment traverser le plan diamétral perpendiculaire à la moyenne direction du mouvement, avec des vitesses de l'ordre $\frac{k}{k'}\,c$.

Si l'on veut conserver la théorie de M. STOKES en admettant de pareilles condensations, il faut y ajouter l'hypothèse que la vitesse de propagation de la lumière soit la même dans l'éther fortement condensé que dans l'éther non condensé.

Si l'on se demande maintenant à laquelle des deux manières de voir on doit donner la préférence, à cette dernière ou à la théorie d'après laquelle l'éther est absolument en repos, on doit songer aux points suivants:

1°. Pour expliquer les phénomènes de l'aberration, la dernière théorie a besoin du coefficient d'entraînement de FRESNEL, coefficient qui a été reconnu exact par des observations directes et auquel conduisent des idées théoriques assez admissibles. Ce serait un peu étrange si l'on trouvait par hasard pour ce coefficient la valeur dont on aurait besoin dans une théorie fausse.

2°. Quiconque essaie d'expliquer aussi la gravitation par l'intervention de l'éther doit considérer comme hypothèse la plus simple celle d'après laquelle l'éther ne serait lui-même pas soumis à cette gravitation.

Pour ces raisons et d'autres encore il me semble que la théorie de l'éther immobile est la plus satisfaisante. M. PLANCK est d'ailleurs du

même avis. Il est néanmoins important d'examiner toutes les conceptions possibles; qu'il me soit donc permis de faire encore les remarques suivantes.

1°. Si l'on admet la forte condensation dont nous venons de parler et que l'on suppose la vitesse de propagation indépendante de la densité, on peut réellement expliquer tous les phénomènes. Je n'ai du moins pas pu découvrir un seul fait qui fût en contradiction avec cette hypothèse. Il est vrai que, comme je l'ai déjà dit, l'état de mouvement de l'éther ne serait pas exactement conforme à la formule (4). A grande distance de la terre on devra tenir compte des termes de (2) contenant le carré de la vitesse; de plus on y devra faire attention à l'attraction du soleil. Mais en y regardant de plus près on voit qu'un mouvement avec potentiel de vitesse est toujours possible, ce qui, avec une condensation suffisante, est tout ce dont on a besoin.

2°. Si l'on admet qu'à l'éther en mouvement s'appliquent les équations formulées par HERTZ [1]) pour des diélectriques mobiles, la propagation de la lumière est déterminée par des formules très simples. Prenons la terre en repos, l'éther en mouvement, et choisissons un système d'axes coordonnés fixes. Soient $\mathfrak{d}$ le déplacement diélectrique, $\mathfrak{H}$ la force magnétique, $\mathfrak{v}$ la vitesse de l'éther et V celle de la lumière. Admettant qu'elles soient tout à fait indépendantes de la densité de l'éther, les équations de mouvement peuvent s'écrire:

$$Div\,\mathfrak{d} = 0,$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4\pi \left[\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} (\mathfrak{v}_y \mathfrak{d}_x - \mathfrak{v}_x \mathfrak{d}_y) - \frac{\partial}{\partial z} (\mathfrak{v}_x \mathfrak{d}_z - \mathfrak{v}_z \mathfrak{d}_x) \right], \text{ etc.}$$

$$Div\,\mathfrak{H} = 0,$$

$$4\pi V^2 \left(\frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial z} \right) = -\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial y} (\mathfrak{v}_y \mathfrak{H}_x - \mathfrak{v}_x \mathfrak{H}_y) + \\ + \frac{\partial}{\partial z} (\mathfrak{v}_x \mathfrak{H}_z - \mathfrak{v}_z \mathfrak{H}_x), \text{ etc.}$$

Appliquons maintenant ces équations à un mouvement stationnaire avec potentiel de vitesse Φ, sans supposer que $Div\,\mathfrak{v} = 0$, mais en nous arrêtant aux quantités du premier ordre par rapport à $\mathfrak{v}$.

Introduisons à la place de t la nouvelle variable indépendante

$$t' = t + \frac{\Phi}{V^2}$$

[1]) *Wied. Ann.*, 41, 369.

et prenons comme nouvelles variables dépendantes les vecteurs $\mathfrak{F}'$ et $\mathfrak{H}'$, déterminés par

$$\mathfrak{F}'_x = 4\pi V^2 \mathfrak{d}_x + (\mathfrak{v}_z \mathfrak{H}_y - \mathfrak{v}_y \mathfrak{H}_z), \text{ etc.,}$$
$$\mathfrak{H}'_x = \mathfrak{H}_x - 4\pi (\mathfrak{v}_z \mathfrak{d}_y - \mathfrak{v}_y \mathfrak{d}_z), \text{ etc.;}$$

les équations prennent alors la forme:

$$Div\, \mathfrak{F}' = 0,$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}'_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_y}{\partial z} = \frac{1}{V^2} \frac{\partial \mathfrak{F}'_x}{\partial t'}, \text{ etc.}$$

$$Div\, \mathfrak{H}' = 0,$$

$$\frac{\partial \mathfrak{F}'_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{F}'_y}{\partial z} = - \frac{\partial \mathfrak{H}'_x}{\partial t'}, \text{ etc.}$$

Ces relations ont la même forme que celles qui existent pour l'éther immobile, ce qui est suffisant pour arriver immédiatement aux propositions connues, relatives à la rotation des ondes et la marche rectiligne des rayons. On voit de plus qu'il n'y a jamais réflexion à la limite de deux couches d'éther à vitesses différentes.

Il est vraiment remarquable que dans les deux théories antagonistes on puisse se servir à peu près des mêmes artifices mathématiques.

3°. On pourrait évidemment admettre que la pesanteur puisse bien condenser l'éther, mais que la condensation produite par les forces moléculaires soit négligeable. On expliquerait ainsi comment de petites masses pondérables (l'eau dans les expériences de FIZEAU), qui se déplacent à la surface de la terre, n'entraînent pas l'éther. Dans ces cas on devrait faire intervenir le coefficient de FRESNEL.

4°. Une connaissance plus approfondie des phénomènes de l'aberration diurne nous permettrait bien vite de décider entre les deux théories. Nous sommes malheureusement encore bien éloignés d'une pareille décision. Comme M. le Prof. VAN DE SANDE BAKHUYZEN me l'a affirmé, il est bien difficile de déduire les lois de cette aberration des observations astronomiques.

SUR LES RAIES DOUBLES DANS LE SPECTRE DE LA CHROMOSPHÈRE ET LEUR EXPLICATION PAR LA DISPERSION ANOMALE DE LA LUMIÈRE DE LA PHOTOSPHÈRE,

PAR

W. H. JULIUS.

La théorie que j'ai développée en 1900 [1]), d'après laquelle un grand nombre de phénomènes que l'on observe sur le soleil peuvent être considérés comme produits par une dispersion anomale de la lumière, vient de trouver un appui d'une force toute particulière dans un remarquable résultat, fourni par les observations de l'éclipse totale de soleil du 18 mai 1901 faites à Sumatra par l'expédition hollandaise.

Je me propose de faire voir dans les pages suivantes que cette théorie conduit, comme conséquence nécessaire, à une particularité des raies chromosphériques que l'on reconnaît réellement d'une manière à peu près générale sur les photographies obtenues par M. le Prof. A. A. Nijland à l'aide de la chambre à prisme [2]), particularité qui n'était pas encore reconnue jusqu'ici comme une propriété générale de ces raies.

Des considérations faites dans le travail mentionné m'ont notamment conduit à considérer la lumière de la chromosphère [3]) comme formée

[1]) *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam* VIII, 510—523. Traduit dans ces *Archives*, (2), 4, 155, 1901.

[2]) MM. Nijland et Wilterdink, les membres de notre expédition qui se sont occupés plus particulièrement des recherches spectrographiques, m'ont permis de communiquer ici cette particularité de leurs photographies. Le rapport détaillé de toutes les observations paraîtra plus tard.

[3]) Je me servirai à plusieurs reprises des termes photosphère et chromosphère, mais j'entendrai par là le disque solaire blanc et le bord ou anneau lumineux plus ou moins coloré, tels qu'on les observe. Je n'ai donc pas besoin de me figurer un globe nettement délimité émettant de la lumière blanche, et entouré d'une couche transparente émettant elle-même une lumière colorée.

pour une grande partie de lumière qui provient de la photosphère, et qui a subi une dispersion anomale dans les vapeurs absorbantes du soleil. D'après cette hypothèse les raies lumineuses du spectre des protubérances, de la chromosphère et de la couche dite renversante ne sauraient avoir exactement la même longueur d'onde que les raies d'absorption correspondantes du spectre solaire ordinaire. On doit admettre que chaque raie lumineuse, correspondant à une raie d'absorption de longueur d'onde λ, est produite par deux groupes de rayons, dont les uns ont des longueurs d'onde toutes plus petites, les autres des longueurs d'onde toutes plus grandes que λ. Il se peut que sur le bord des raies d'absorption tourné vers le rouge la lumière soit en moyenne un peu plus intense que sur le bord tourné vers le violet, parce que, malgré la grande variabilité de distribution des masses gazeuses dans l'espace et dans le temps, la probabilité est néanmoins un peu plus grande que la lumière arrivant jusqu'à nous ait traversé surtout des couches dont la densité augmente à mesure que la distance au centre du soleil diminue [1]. Là où existent de fortes traînées („Schlieren"), il se peut pourtant que le groupe de rayons du côté violet de la raie d'absorption soit prédominant.

D'autre part il est clair que dans chaque groupe les couleurs dont la longueur d'onde diffère assez bien de λ ne seront en général visibles que tout près du bord du disque solaire; là en effet une faible anomalie dans l'indice de réfraction suffira pour faire dévier vers notre oeil les rayons de la photosphère. Par contre, une lumière dont la longueur d'onde diffère moins de λ peut arriver jusqu'à nous d'une région plus étendue de la chromosphère; et, à une grande distance du bord solaire, on ne pourra en général observer que de la lumière dont la longueur d'onde se distingue à peine de λ [2]). Mais cette règle aussi présentera des exceptions aux endroits où des protubérances de forme capricieuse nous indiquent l'existence de grandes irrégularités dans la distribution de la densité des gaz solaires.

Examinons maintenant quelle devrait être, dans des circonstances moyennes, la distribution de la lumière dans une raie de la chromosphère, si l'on n'avait affaire dans celle-ci qu'à de la lumière réfractée

---

[1]) Ces *Archives*, *loc. cit.*, p. 162.

[2]) *Ibidem*, p. 163.



de la photosphère, non mélangée donc d'une notable radiation propre du gaz absorbant.

La fig. 1 représente l'allure que devra prendre la courbe de dispersion du gaz absorbant au voisinage d'une de ses raies d'absorption. Sur XX' nous portons les longueurs d'onde; soit λ la longueur d'onde au point O; une ordonnée nulle indiquera un indice de réfraction égal à l'unité. S'il n'y avait pas de raie d'absorption dans cette partie du spectre, la courbe de dispersion serait presque une ligne droite NN', à petite distance de l'axe XX' et presque parallèle à cet axe. Mais si les rayons de longueur d'onde λ sont fortement absorbés, la courbe doit se composer de deux branches, comme l'indique la figure.

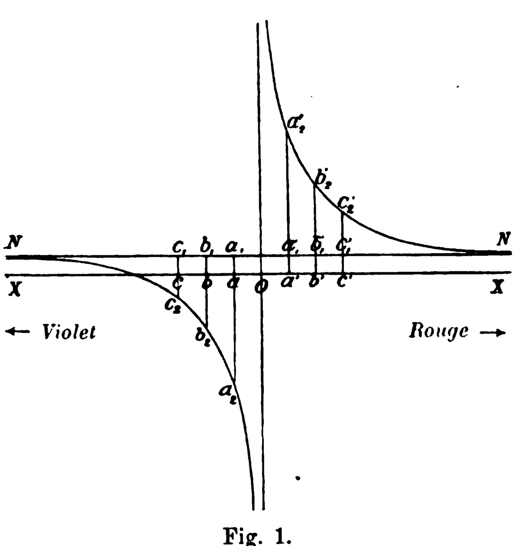


Fig. 1.

Dans le spectre de la chromosphère il ne peut maintenant pas exister de lumière de longueur d'onde λ. Des rayons $\lambda \pm \delta$, localisés en a et a' dans le spectre normal, nous arriveront d'un anneau assez large de la chromosphère, mais évidemment avec une intensité d'autant plus grande qu'ils viennent de portions plus rapprochées du centre. Des rayons $\lambda \pm 2\delta$, localisés en b et b', nous arrivent d'un anneau chromosphérique plus étroit, et ainsi de suite. Tous ces anneaux sont limités intérieurement par la photosphère. La largeur des anneaux qui peuvent nous envoyer des rayons de longueurs d'onde $\lambda \pm \delta$, $\lambda \pm 2\delta$, etc. dépendra des ordonnées de la courbe de dispersion, correspondant aux points a, a', b, b', etc. Admettons comme première approximation que cette largeur soit proportionnelle à l'écart des ordonnées réelles des ordonnées de la courbe normale de dispersion NN', donc aux quantités $a_1\,a_2$, $a_1'\,a_2'$, $b_1\,b_2$, $b_1'\,b_2'$, etc.

Dans les observations récentes d'éclipses totales de soleil, on s'est servi

du spectrographe à fente aussi bien que de la chambre à prisme (ou de l'objectif à réseau). Jusqu'à présent la plupart des résultats ont été obtenus avec des appareils du dernier type. C'est pourquoi je me propose d'examiner les particularités d'une raie de la chromosphère, telle qu'elle doit se présenter dans des conditions avantageuses dans ce dernier instrument.

Pour chaque espèce de rayons, présente dans la lumière de la chromosphère, la chambre à prisme donne une image du segment de chromosphère, et ces images sont placées en série. La distribution de l'intensité lumineuse dans une telle image nous apprend avec quelle intensité la radiation simple correspondante nous parvient des diverses parties de ce segment. En général une image monochromatique de ce segment devra présenter la plus grande intensité du côté concave, où il est nettement limité par le bord lunaire, et s'affaiblir graduellement vers la convexité.

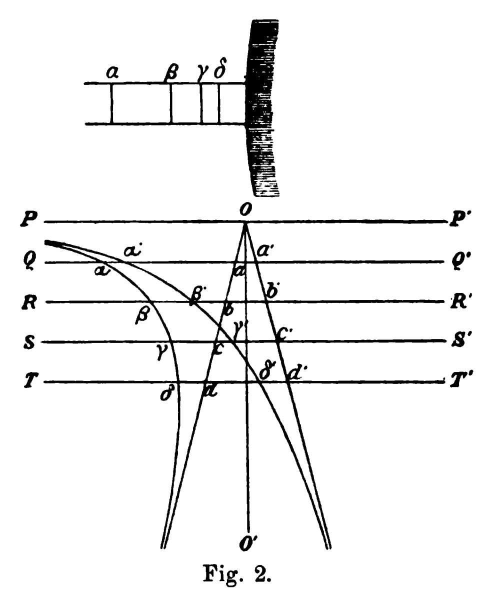


Fig. 2.

Mais les images formées par des radiations très voisines se recouvrent en partie. Tel sera surtout le cas pour les deux groupes de rayons qui composent une raie chromosphérique; dans cette combinaison d'images on pourra donc s'attendre à trouver une distribution de l'intensité lumineuse toute autre que dans une image monochromatique ou formée par un seul groupe de rayons, telle que l'offrirait une raie d'émission d'un gaz plus ou moins raréfié.

Soit Z (fig. 2) une portion du bord lunaire à l'instant du second ou du troisième contact, dans une éclipse totale de soleil. Supposons que la lumière composée, provenant d'un filet Zx de la chromosphère, ait été étalée en un spectre horizontal, parallèle à la ligne PP'. Pour faciliter l'examen de la contribution des diverses espèces de rayons à l'intensité lumineuse de la bande, nous séparerons ces diverses espèces

et nous les représenterons sur des lignes distinctes PP', QQ', RR' . . . ., où l'on trouverait, dans le spectre de la chromosphère, respectivement de la lumière de longueur d'onde: λ, $\lambda \pm \delta$, $\lambda \pm 2\,\delta$, etc.

Admettons que le point O indique l'endroit où viendrait se dessiner le bord lunaire, si à la gauche de ce bord apparaissait une lumière parfaitement monochromatique de longueur d'onde λ.

Comme les rayons de longueur d'onde λ sont complètement absorbés, nous n'avons rien à représenter sur la ligne PP'.

Sur la ligne QQ' nous trouvons en premier lieu la lumière de longueur d'onde $\lambda - \delta$, qui projette en a le contour net du bord lunaire et qui s'étend depuis ce point jusqu'en un autre α (avec une intensité décroissante). Mais cette même ligne contient aussi la lumière de longueur d'onde $\lambda + \delta$, qui s'étend de a' en α' (également avec une intensité décroissante).

De même, en RR' nous trouvons les rayons $\lambda - 2\,\delta$ et $\lambda + 2\,\delta$, qui recouvrent respectivement les portions $b\beta$ et $b'\beta'$; en SS' les rayons $\lambda - 3\,\delta$ et $\lambda + 3\,\delta$, recouvrant les espaces $c\gamma$ et $c'\gamma'$, etc.

Comme les espaces $a\alpha$, $a'\alpha'$, $b\beta$, $b'\beta'$ . . . . représentent les largeurs des anneaux chromosphériques qui se rapportent aux diverses espèces de rayons, nous les avons pris proportionnels aux longueurs $a_1 a_2$, $a_1' a_2'$, $b_1 b_2$, $b_1' b_2'$ de la fig. 1. Les extrémités α, β, ... et α', β', ... sont donc situées sur deux courbes dont la forme est intimement liée à celle de la courbe de dispersion. Par là nous avons en même temps indiqué quelle part les ondes intermédiaires ont dans la distribution de l'intensité lumineuse. Il faut évidemment encore tenir compte du fait que, pour chaque espèce de lumière, l'intensité va en décroissant de droite à gauche. C'est ce que nous avons indiqué par des hachures dans la partie supérieure de la fig. 3.

Pour arriver enfin à la distribution de l'intensité lumineuse dans la raie considérée de la chromosphère, on doit se figurer que cette dernière figure soit comprimée dans le sens vertical, de manière à superposer les intensités lumineuses. L'intensité résultante sera alors sensiblement celle qui a été représentée par les hachures dans le spectre dessiné au-dessous. Une *raie double* a pris naissance, dont chacune des composantes va en s'affaiblissant graduellement des deux côtés, tandis que l'espace intermédiaire contient une lumière encore assez intense.

Si en moyenne les rayons de longueur d'onde inférieure à λ sont aussi bien représentés que ceux dont la longueur d'onde est supérieure

à λ (c'est ce cas qui a été représenté dans la figure), le „centre de gravité" de la raie chromosphérique est néanmoins quelque peu déplacé vers la convexité du segment, par rapport à l'endroit correspondant à la raie d'absorption de longueur d'onde λ; mais, si l'on considère la limite intérieure (concavité) du segment, on trouve que celle-ci s'est déplacée dans l'autre sens. Il doit en résulter des difficultés si l'on se propose de déterminer exactement la longueur d'onde de la raie chromosphérique.



Fig. 3.

On peut d'ailleurs s'attendre à trouver toute espèce de variantes dans la distribution de l'intensité lumineuse. Le groupe de rayons pour lesquels les longueurs d'onde sont plus grandes que λ pourrait être plus fort que l'autre, ou inversement; dans ce cas le déplacement du „centre de gravité" de la raie chromosphérique, ainsi que de ses limites, pourrait prendre des valeurs tout autres. De pareils déplacements, d'un caractère tout à fait fortuit, ont en effet été observés à maintes reprises (entre autres par MM. Campbell, Frost et Lord).

La figure nous offre en outre un cas où l'intensité du système décroît du côté de la convexité du segment plus rapidement que du côté concave (ce qui est précisément le contraire de ce qu'un examen superficiel de la question nous fait présumer, puisque le segment chromosphérique, examiné sans l'aide d'un spectroscope, est nettement limité du côté concave). Cette particularité aussi s'observe souvent dans le spectre de la chromosphère (voir e.a. Frost, *Astroph. Journ.*, XII, p. 315, déc. 1900).

En général, nombre d'irrégularités présentées par des raies de la

chromosphère et du „flash", et décrites e. a. par MM. MASCARI [1]), CAMPBELL [2]), BROWN [3]), LORD [4]) et FROST [5]), ainsi que les phénomènes principaux du spectre de la chromosphère, récemment discutés par Sir NORMAN LOCKYER [6]), s'expliquent facilement en admettant que ces lignes spectrales se forment comme nous venons de l'indiquer.

La preuve convaincante de l'exactitude de notre manière de voir ne serait cependant fournie que si l'on pouvait faire voir que réellement toutes les raies de la chromosphère sont des raies doubles présentant le caractère décrit tantôt.

Sur les spectrogrammes obtenus par diverses expéditions, lors d'éclipses solaires antérieures, j'ai donc plus d'une fois cherché à découvrir l'existence d'un noyau obscur dans les segments chromosphériques, et plus d'une fois j'en ai reconnu des traces; il est pourtant certain que jamais personne n'a encore obtenu une épreuve photographique où cette particularité était là règle, c. à d. où *toutes* les raies de la chromosphère et du „flash" étaient doubles, car le phénomène aurait alors à coup sûr attiré l'attention.

L'expédition hollandaise a eu le succès d'obtenir, à l'aide d'une chambre à prisme, les premières épreuves qui prouvent clairement que toutes les raies de la chromosphère sont doubles.

Ce remarquable résultat nous le devons en premier lieu aux soins tout particuliers avec lesquels M. NIJLAND a dressé et developpé le plan entier des observations à l'aide de la magnifique chambre à prisme de COOKE, ainsi qu'à la précision extraordinaire avec laquelle il a, avant et pendant l'éclipse, exécuté les opérations nécessaires. Il n'est du reste pas impossible que dans ce cas le manque de sérénité du ciel, dont on s'est tant plaint d'ailleurs, ait été propice. Si en effet la lumière n'avait pas été notablement affaiblie, les impressions des raies chromosphéri-

---

[1]) MASCARI, *Mem. Spettr.*, 27, pp. 83—88; Réf. *Naturw. Rundsch.*, 13. p. 618.

[2]) CAMPBELL, *Astr. Journ.*, XI, pp. 226—233.

[3]) BROWN, *Astroph. Journ.*, XII, p. 61—63.

[4]) LORD, *Astroph. Journ.*, XII, p. 66—67.

[5]) FROST, *Astroph. Journ.*, XII, p. 307—351.

[6]) LOCKYER, Recent and coming eclipses, Chapp. X et XVIII, Londres 1900.

ques sur la plaque auraient été plus fortes et plus nombreuses, de sorte que le dédoublement aurait probablement été tout aussi peu apparent que sur les clichés obtenus dans des occasions précédentes.

Immédiatement après le second contact cinq épreuves ont été faites sur la première plaque, de $^3/_4$ sec. chacune. Chacune ne présente que 9 raies, toutes doubles. Les quatre plaques destinées au spectre de la couronne présentent aussi quelques segments chromosphériques (fortement interrompus). Leur lumière provient évidemment de protubérances s'étendant bien loin en dehors de la photosphère. Tout comme la théorie le fait prévoir, le dédoublement est ici moins apparent, il est vrai, mais en plus d'un endroit il est parfaitement reconnaissable.

Peu après le troisième contact, la sixième plaque a été exposée dans cinq positions, chaque fois pendant $^3/_4$ sec. environ. Dans le premier des cinq spectres ainsi obtenus (s'étendant de $\lambda = 3880$ à $\lambda = 5000$) on peut compter, entre $\lambda = 3889$ et $\lambda = 4600$, jusqu'à 150 raies chromosphériques doubles, que l'on retrouve dans les quatre autres spectres pour autant que l'augmentation de la lumière diffuse ne s'y oppose pas [1]).

C'est surtout à une petite distance au-dessous du spectre continu, produit par le bord solaire venant de réapparaître, que le dédoublement des raies est net. On y voit une strie lumineuse, parallèle au spectre, se montrant de plus en plus large dans les épreuves suivantes et due sans doute à une éminence sur le bord apparent du soleil ou à une petite dépression du bord lunaire. Sur la cinquième image on observe, sous la bande lumineuse ainsi formée, une nouvelle strie analogue. Ces stries donnent pour ainsi dire des répétitions du „flash" (une circonstance très heureuse, parce que la totalité de l'éclipse finissait un peu plus tôt que le calcul ne l'avait fait prévoir, de sorte que les plaques ont été exposées un peu plus tard qu'on ne s'était proposé); de cette manière on trouve réunis sur une seule épreuve le spectre pur du „flash" et le spectre continu du bord solaire.

En collaboration avec M. Nijland j'ai encore examiné s'il serait possible d'attribuer la formation des raies doubles à des circonstances perturbatrices accessoires, p. ex. à une inégalité dans la marche du sidérostat, une vibration de la chambre ou de la plaque photographique, à

---

[1]) Sur l'épreuve négative le dédoublement n'est distinctement visible qu'à la loupe. Des agrandissements de cette épreuve seront reproduits plus tard.



des reflexions de la lumière, etc. [1]), mais il ne nous a pas été possible d'imaginer des perturbations qui permettaient de rendre compte du phénomène dans tous ses détails, et nous avons conclu à une propriété réelle des raies chromosphériques.

Dans le spectre continu du bord solaire les raies de FRAUNHOFER ne sont que faibles. Cette circonstance doit probablement être attribuée pour une partie à une diffusion de la lumière par les nuages: car le segment de la photosphère qui venait d'apparaître, et remplissait dans la chambre à prisme le même rôle que la fente éclairée dans un spectroscope ordinaire, n'était pas nettement limité par un champ obscur, mais était entouré d'une forte auréole (ainsi que le prouvent quelques épreuves obtenues avec nos coronographes). Il est vrai que, même par un ciel serein, le spectre continu ne présente au commencement que des raies peu nombreuses et faibles [2]). Il doit donc exister une autre cause encore pour cette absence partielle des raies. Or notre opinion au sujet de la nature de la lumière chromosphérique nous fait immédiatement connaître une pareille cause. En effet, à mesure que l'éclipse se rapproche de sa fin, le spectre de la chromosphère doit ressembler de plus en plus à un spectre continu, puisqu'il y apparaît de plus en plus de raies brillantes qui, d'après notre schéma, forment chacune une étroite bande double, où l'absence de la radiation absorbée ne peut pas être nettement constatée. Si maintenant un segment de la photosphère vient à apparaître, le spectre déjà existant, continu en apparence, est recouvert par un autre d'une continuité plus parfaite, dont la „fente" est limitée par deux bords assez nets (bords de la photosphère et de la lune).

Dans *ce dernier* spectre l'absence des radiations absorbées doit se trahir de la façon ordinaire par des raies de FRAUNHOFER. Il est vrai que dans ces raies existe encore de la lumière provenant des segments chromosphériques, mais cette lumière, comparée à la lumière directe de la photosphère, est suffisamment faible pour faire apparaître les raies en noir. On voit ainsi que, même si la lumière n'est pas rendue diffuse par des nuages, au moment du passage du spectre du „flash" au spectre solaire ordinaire, les raies de FRAUNHOFER doivent faire défaut, ou du moins être peu distinctes et présenter des rapports d'intensité anormaux.

---

[1]) De l'installation des instruments une description détaillée paraîtra dans le rapport de l'expédition.

[2]) CAMPBELL, *Astroph. Journ.*, XI, p. 228, avril 1900.



Commes les bandes doubles ne sont pas nettement délimitées, il est difficile d'attribuer à ces systèmes une largeur totale. On peut cependant pointer sur les parties les plus lumineuses des composantes et en chercher la distance à l'aide du comparateur. On trouve alors que cette distance varie d'une raie à une autre, mais est comprise (d'après des évaluations préliminaires) entre 0,7 et 1,6 unités d'ÅNGSTRÖM. Des systèmes larges et étroits se succèdent sans aucun ordre; il semble cependant qu'*en moyenne* la distance des composantes diminue à mesure que l'on se rapproche du violet. Cette circonstance a peut-être son importance pour les théories de la dispersion.

Chez certaines raies la composante avec la plus grande longueur d'onde est la plus forte, chez d'autres c'est celle avec la plus petite longueur d'onde. Il arrive même que les deux circonstances sont réunies dans une même raie (p. ex. pour les segments H_γ et H_δ sur notre cliché); ce qui veut dire qu'en des régions voisines de l'atmosphère solaire la distribution de densité du gaz absorbant peut être très différente, en ce sens qu'en un endroit la densité moyenne augmente vers le centre du soleil, et qu'en un autre elle diminue dans le même sens.

M. CAMPBELL a fait remarquer [1]) que, dans certains cas où des raies sombres et brillantes s'observent en même temps, ces raies semblent être déplacées les unes par rapport aux autres, et que ce déplacement peut atteindre 0,4 à 0,5 unités d'ÅNGSTRÖM. C'est à peu près la moitié de la distance entre les composantes de nos doublets. Cette observation s'explique donc parfaitement si l'on admet que les écarts observés par M. CAMPBELL se rapportaient à des cas où une des composantes était particulièrement développée. Une telle particularité est présentée sur notre photographie par la raie H_β, dont la composante avec la plus grande longueur d'onde est notablement plus développée que celle à longueur d'onde plus petite, sur presque toute l'étendue du segment; cette particularité ne s'observait d'ailleurs pas seulement au moment du troisième contact, mais encore pendant le deuxième, ainsi que sur les quatre plaques destinées au spectre de la couronne et exposées respectivement pendant 5, 20, 190 et 60 secondes.

En résumé, l'hypothèse qui attribue toute la lumière dite chromo-

---

[1]) CAMPBELL, *Astroph. Journ.*, XI, p. 229.



sphérique à de la lumière photosphérique anomalement dispersée semble suffire pour en expliquer le caractère général.

Je n'ai pas pu découvrir jusqu'ici, chez *aucune* des raies de la chromosphère, une seule particularité qui nous forçât d'attribuer une notable partie de sa lumière à un rayonnement propre des gaz de la chromosphère. Ces gaz émettent cependant de la lumière sans aucun doute; mais la question est celle-ci: dans quels cas et jusqu'à quel point l'intensité de cette *émission* propre de la chromosphère est elle comparable à l'intensité de la lumière photosphérique anomalement réfractée?

Il se peut que ce ne soit qu'une circonstance fortuite qui ait rendu nos photographies à ce point avantageuses pour prouver le rôle de la dispersion anomale dans la formation de la lumière chromosphérique, et que par là nous soyons tentés d'exagérer l'influence de la dispersion anomale.

Il serait donc du plus haut intérêt d'examiner aussi à ce point de vue les spectrogrammes d'autres expéditions.

TENSIONS DE VAPEUR DE MÉLANGES TERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

PARTIE THÉORIQUE.

Dans le livre jubilaire dédié à M. le Prof. H. A. LORENTZ (Tome VI de ces *Archives*) j'ai exposé en grands traits la manière dont cette question pourrait être traitée.

Dans les développements que je me propose de donner maintenant M. H. A. LORENTZ m'a de nouveau aidé de ses conseils, et je tiens à lui exprimer ici mes sincères remercîments.

I. LA SURFACE ζ.

A l'aide de la surface ψ de VAN DER WAALS on peut se rendre compte de tous les phénomènes que présentent les systèmes binaires, p. ex. trouver les états d'équilibre entre une solution et sa vapeur, ou entre deux couches liquides, etc. Dans quelques communications précédentes [1]) j'ai déjà discuté, à l'aide de la surface ζ, les phénomènes dans les systèmes ternaires; mais alors je n'ai pas tenu compte de la phase vapeur. Je me propose maintenant de considérer les phénomènes dans les systèmes ternaires où une des phases est constituée par une vapeur.

Comme d'ordinaire nous représenterons les compositions des solutions, dont A, B et C sont les composantes, par des points à l'intérieur d'un triangle équilatéral $A\,B\,C$.

[1]) Ces *Archives*, (2), 1, 411, 1898; 2, 21 et 144, 1899.



Pour chaque phase, la valeur du potentiel thermodynamique à température et pression constantes sera donnée par la longueur d'une perpendiculaire élevée au point correspondant du triangle.

Si nous considérons une composition déterminée, on a pour toutes les phases l'équation de VAN DER WAALS

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT,$$

où a et b sont des fonctions de la composition de la phase, c. à d. de x et de y. Si nous restons en dehors des phénomènes critiques entre la solution et la vapeur, comme ce sera toujours le cas dans la suite, nous pouvons déduire de la façon connue la règle suivante: au-dessous d'une certaine pression P_1 et au-dessus d'une autre P_2, V n'a qu'*une* valeur réelle; mais, pour des pressions comprises entre P_1 et P_2, V peut en prendre *trois*.

Il suit de là qu'une phase de composition déterminée ne peut se présenter que sous un seul état quand la pression est supérieure à P_1 ou inférieure à P_2; mais elle peut se présenter sous trois états quand la pression est comprise entre P_1 et P_2.

Dans chacun de ces états la phase a un potentiel thermodynamique déterminé; ce potentiel nous le représenterons par ζ_l pour l'état liquide, par ζ_v pour l'état de vapeur et par ζ_m pour l'état labile.

Considérons maintenant une phase de composition déterminée. Soit Q le point à l'intérieur du triangle qui donne la composition de cette phase. Elevons en Q une perpendiculaire et prenons y un point S tel que QS soit le potentiel thermodynamique de la phase.

Envisageons d'abord la phase à une pression $P < P_1$. Comme la phase ne peut se présenter que sous un seul état, elle n'a aussi qu'une valeur de ζ; la position du point S est donc déterminée sans ambiguité. Augmentons la pression; puisque $\frac{\partial \zeta}{\partial P}=V$, le point S doit s'élever sur la perpendiculaire. Si nous atteignons enfin la pression P_1, le point S a encore une position déterminée S_1. Mais maintenant apparaît au-dessus de S_1 un nouveau point S_1' qui, lors d'une augmentation ultérieure de la pression, se sépare en deux autres S_1' et S_1'', de sorte que nous aurons alors en tout trois points S_1, S_1' et S_1'' qui s'élèvent tous trois par augmentation de pression, en vertu de l'équation $\frac{\partial \zeta}{\partial P}=V$.

Si nous représentons les trois points par S_v, S_l et S_m, S_v est le point le plus bas et S_m le plus élevé. Mais, comme pour une même augmentation de pression S_v s'élève plus rapidement que S_l, il faut qu'il y ait une certaine pression à laquelle S_v et S_l coïncident, tandis que S_m est encore placé au-dessus d'eux.

Si la pression augmente encore davantage, la valeur de S_v, maintenant supérieure à S_l, se rapproche de plus en plus de S_m, avec laquelle elle coïncide à une pression P_2. Pour des pressions plus hautes encore, ces deux points ont disparu et il ne reste plus que le point S_l.

De ce qui précède il résulte que, sur la perpendiculaire élevée en un point du triangle, peuvent exister un ou trois points S, et que le nombre de ces points dépend de la pression.

Figurons nous maintenant qu'en tous les points du triangle on ait élevé des perpendiculaires, et que sur chacune d'elles on ait marqué tous les points possibles S; tous ces points forment une surface que nous appellerons la surface ζ.

D'après ce qui précède on reconnaît aisément que la surface ζ peut se composer de trois parties [1]), que nous dénommerons comme suit :

la surface ζ_l ou le manteau liquide,
la surface ζ_v ou le manteau vapeur et
la surface ζ_m ou le manteau labile.

Au point de vue des positions relatives de ces manteaux, plusieurs cas sont encore possibles. Mais de ce qui précède résulte immédiatement que le manteau labile recouvre toujours les deux autres.

Déplaçons une des perpendiculaires sur le plan du triangle, et considérons ses points d'intersection avec la surface ζ. Divers cas peuvent se présenter. Il se peut d'abord qu'il n'y ait qu'un seul point d'intersection; supposons que ce soit avec le manteau vapeur, donc un point S_v. Si l'on déplace la perpendiculaire, il n'y aura au commencement que le seul point d'intersection S_v; mais bientôt la perpendiculaire atteindra une position où apparaît un nouveau point S au-dessus de S_v, et ce point se sépare immédiatement en deux autres S_l et S_m. On obtient ainsi trois points dont S_m est le plus élevé tandis que S_v est le plus bas. Déplaçons davantage la perpendiculaire; nous voyons alors les

[1]) Déjà en 1897 (séance du 25 septembre de l'Académie royale des Sciences d'Amsterdam) M. VAN DER WAALS a fait observer que la surface ζ peut se composer de trois manteaux.

deux points S_l et S_v se rapprocher, coïncider et se séparer de nouveau, mais de telle sorte que c'est maintenant S_v qui est au-dessus de S_l. Par un déplacement continu de la perpendiculaire, S_v peut coïncider avec S_m, après quoi ils disparaissent tous deux, et alors il ne reste plus que le seul point S_l.

Je viens de considérer un seul des cas possibles; je laisse au lecteur le soin d'en imaginer d'autres.

Nommons ζ_l le potentiel thermodynamique d'un liquide, V_l son volume et η_l son entropie. Représentant encore par ζ_v, V_v et η_v les éléments correspondants de sa vapeur, nous avons

$$\frac{\partial \zeta_l}{\partial P} = V_l \qquad \frac{\partial \zeta_v}{\partial P} = V_v,$$

$$\frac{\partial \zeta_l}{\partial T} = -\eta_l \qquad \frac{\partial \zeta_v}{\partial T} = -\eta_v.$$

Quand le liquide et la vapeur ont la même composition, on a $V_v > V_l$. Il suit de là que

„*Les manteaux liquide et vapeur s'élèvent par augmentation de pression, mais le manteau vapeur plus rapidement que le manteau liquide.*"

Si l'on convient de compter les entropies comme positives, les deux manteaux s'abaissent à mesure que la température s'élève. En général on pourra bien admettre qu'il faut apporter de la chaleur pour transformer un liquide, par un processus isothermique réversible, en vapeur de même composition. Ceci admis, on aura $\eta_v > \eta_l$, de sorte que

„*Par élévation de température les deux manteaux s'abaissent, mais le manteau vapeur plus rapidement que le manteau liquide.*"

Considérons le plan tangent en un point x_1, y_1 du manteau liquide. L'équation de ce plan est:

$$Z = \zeta_1 + (X - x_1)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 + (Y - y)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1.$$

Si on élève une perpendiculaire au point X, Y du triangle, on peut considérer Z comme la portion découpée sur cette droite par le plan tangent.

Si on laisse constants T, x_1 et y_1, Z est encore une fonction de P et l'on trouve:

$$\frac{\partial Z}{\partial P} = V_1 + (X - x_1)\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_1 + (Y - y_1)\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_1.$$

Prenons maintenant sur cette perpendiculaire le point d'intersection avec le manteau vapeur; les coordonnées de ce point sont ζ, X et Y. Et comme $\frac{\partial \zeta}{\partial P} = V$, on obtient

$$\frac{\partial \zeta}{\partial P} - \frac{\partial Z}{\partial P} = V - V_1 + (X - x_1)\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_1 - (Y - y_1)\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_1.$$

Supposons maintenant que d'une masse infiniment grande de liquide, de composition x_1, y_1, une partie soit transformée en vapeur de composition X, Y; alors le changement de volume est donné par le deuxième membre de l'équation précédente. On peut admettre en général que ce changement de volume est une augmentation, de sorte que

$$\frac{\partial \zeta}{\partial P} > \frac{\partial Z}{\partial P}.$$

Elevons en un point du triangle une perpendiculaire, et appelons „*correspondants*" ses points d'intersection avec le plan tangent et le manteau vapeur; d'après ce qui précède nous pouvons dire que

„*Par augmentation de pression chaque point du manteau vapeur s'élève plus rapidement que le point correspondant d'un plan tangent au manteau liquide.*"

Dans ce qui précède nous avons admis que, par formation d'une certaine quantité de vapeur aux dépens d'une masse infiniment grande de liquide, ou bien, ce qui revient au même, par formation d'une quantité infiniment petite de vapeur aux dépens d'une quantité finie de liquide, le volume augmente. Nous admettrons en outre que le volume diminue par la formation d'une quantité infiniment petite de liquide dans une masse finie de vapeur; et nous admettrons encore dans la suite que l'entropie augmente dans le premier cas et diminue dans l'autre. On déduit de là que

„*Si la pression augmente, chaque point du manteau liquide s'élève plus*

lentement que le point correspondant d'un plan tangent au manteau vapeur."

Dans ce qui précède nous avons changé la pression tout en maintenant constante la température. Si l'on maintient constante la pression et que l'on fait changer la température, dans les formules précédentes les changements des volumes sont remplacés par ceux des entropies, et il aisé de voir de quelle manière les considérations précédentes doivent être modifiées.

Jusqu'ici nous avons admis que non seulement les phases liquides, mais encore les vapeurs contiennent les trois composantes. Il se pourrait pourtant que les vapeurs, émises par des mélanges ternaires, ne soient constituées que par deux ou même une seule des composantes. Dans ces cas le manteau vapeur considéré précédemment disparaîtrait. Si la vapeur ne contient que deux composantes, p. ex. A et B, ce manteau est remplacé par une courbe dans le plan limite AB; et si la vapeur ne contient qu'une composante, cette courbe disparaît à son tour pour se réduire à un seul point. Dans les considérations suivantes je supposerai d'abord que la vapeur contient les trois composantes.

Bien que nous n'envisagions dans la suite que des états d'équilibre entre liquide et vapeur, on peut néanmoins traiter, d'une manière tout à fait analogue, une autre question encore, notamment celle des équilibres entre un liquide ternaire et des mélanges cristallins binaires ou ternaires, soit que dans ces mélanges cristallins toutes les proportions puissent être réalisées, soit que la série de ces cristaux binaires et ternaires présente des lacunes.

II. Les mélanges homogènes.

A. *Les courbes d'évaporation et de condensation.*

Considérons les deux manteaux ζ_l et ζ_v de la surface ζ. Puisque deux phases gazeuses sont toujours miscibles, il faut qu'en tous ses points le manteau vapeur soit convexe-convexe vers le bas. Quant au manteau liquide, les recherches expérimentales ont appris qu'il peut présenter un ou

plusieurs plis. Envisageons toutefois d'abord le cas où, dans le système ternaire, toutes les solutions restent homogènes, de sorte qu'il ne saurait se présenter une scission en deux ou trois couches; dans ces conditions le manteau liquide aussi sera convexe-convexe vers le bas, en tous ses points.

Figurons nous que dans la fig. 1 nous ayons construit, au-dessus du triangle ABC, les deux manteaux ζ_l et ζ_v pour des valeurs déterminées de P et T. Admettons en outre que la pression soit si petite que dans toute son étendue le manteau vapeur soit inférieur au manteau liquide. Alors le manteau vapeur s'étend jusqu'aux trois plans limites (les plans normaux au plan du triangle menés par les trois côtés de celui-ci). Tel *peut* aussi être le cas pour le manteau liquide; il se peut toutefois aussi que celui-ci n'existe pas encore, ou bien que, s'il existe, il n'ait encore qu'une faible extension. Quoi qu'il en soit, puisque le manteau vapeur est le plus bas, tous les mélanges n'existent encore qu'à l'état de vapeur.

Elevons maintenant la pression; le manteau vapeur s'élève et, si le manteau liquide n'existe pas encore, on atteindra bientôt une pression où il apparaîtra. Puisqu'une augmentation de pression relève chaque point du manteau vapeur plus rapidement que le point correspondant du manteau liquide, on devra atteindre une pression où les deux manteaux ont un point commun. Ce point peut avoir une position comme celui représenté par m dans la fig. 1; il pourrait toutefois coïncider avec un des plans limites ou avec un des sommets du triangle.

Considérons le cas de la fig. 1. Le manteau vapeur est partout inférieur au manteau liquide, sauf en un point, m en projection, où ils sont tangents. Cela signifie que le liquide m peut être en équilibre avec une vapeur de même composition. Il est aisé de voir que la pression correspondante est un minimum. Bien qu'il soit constitué par trois composantes, le mélange ternaire m se comporte donc comme une substance simple, et il passera à l'état de vapeur sans changer de composition.

Continuons à augmenter la pression; les deux manteaux vont maintenant se couper; la projection de la courbe d'intersection est représentée sur la fig. 1 par la courbe pointillée. A l'intérieur de cette courbe c'est le manteau liquide, à l'extérieur le manteau vapeur qui occupe la position la plus basse. A présent il est possible de mener des plans bitangents, touchant le manteau liquide en s_1 et le manteau vapeur en s. En laissant rouler ce plan bitangent sur les deux manteaux, les

deux points de contact forment deux courbes représentées en trait plein sur la figure. La courbe intérieure, décrite par le point s_1, je l'appellerai la *„courbe de vaporisation"*, l'extérieure, passant par s, la *„courbe de condensation"*. Les traits rectilignes dessinés sur la figure sont les projections des droites qui relient les points de contact correspondants des deux manteaux. Puisque ces droites sont les génératrices rectilignes d'une surface réglée tangente aux deux manteaux, je leur donnerai le nom de *„génératrices"*. Les deux courbes, de vaporisation et de condensation, partagent le triangle en trois champs, savoir:

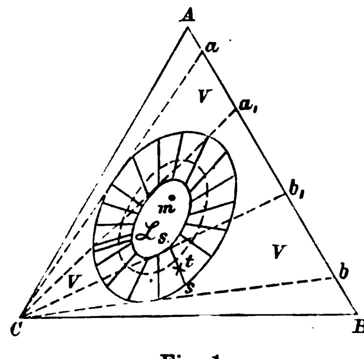


Fig. 1.

1. La région L intérieure à la courbe de vaporisation. Dans cette région c'est le manteau liquide qui est situé le plus bas, de sorte que toutes les phases y sont liquides.

2. La région V extérieure à la courbe de condensation, où le manteau vapeur est le plus bas, de sorte que tous les mélanges y sont gazeux.

3. L'espace compris entre les deux courbes. Là c'est la surface réglée qui occupe la position la plus basse; aussi chaque mélange correspondant à un point dans cette région se sépare-t-il en liquide et vapeur. La composition de la vapeur est donnée par un point de la courbe de condensation, celle du liquide par un point de la courbe de vaporisation. Ainsi un mélange t se séparera en un liquide s_1 et une vapeur s.

Tout le triangle est ainsi divisé en trois champs, un champ liquide, un champ vapeur et un champ hétérogène, où coexistent un liquide et une vapeur.

Passons d'un des champs homogènes, p. ex. du champ vapeur V, dans le champ hétérogène. Nous y parviendrons p. ex en modifiant la composition du mélange. Aussi longtemps qu'on se trouve encore dans le champ vapeur, le mélange est gazeux; mais au moment où l'on passe dans le champ hétérogène, la condensation commence; voilà pourquoi j'ai donné le nom de courbe de condensation à la courbe qui sépare ces deux champs. Si l'on passe au contraire de l'autre champ homogène,

le champ liquide, au champ hétérogène, on part d'une phase liquide, et cette phase commence à se transformer en vapeur au point où on franchit la courbe de séparation des deux champs; c'est pourquoi j'ai donné à cette courbe le nom de courbe de vaporisation.

Dans le cas qui précède, nous avons admis qu'au moment du contact des deux manteaux le manteau vapeur avait tous ses points au-dessous du manteau liquide. Admettons maintenant qu'au moment du contact le manteau liquide soit tout entier au-dessous du manteau vapeur, le point de contact même évidemment excepté. Soit M (fig. 2) la projection du point de contact. A présent la pression est un maximum puisque c'est maintenant par augmentation de pression que les deux manteaux se détachent l'un de l'autre (le manteau vapeur s'élève en effet plus rapidement que le manteau liquide), et c'est par diminution de pression qu'on obtient une courbe d'intersection.

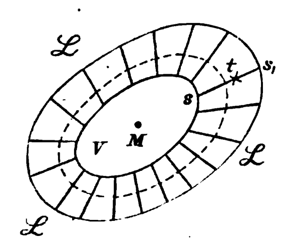


Fig. 2.

Bien qu'il soit consitué par les trois composantes, le mélange ternaire M se comporte comme une substance simple; le liquide et sa vapeur ont la même composition, et pendant l'évaporation isothermique la tension de vapeur ne change pas. Si l'on diminue la pression, les deux manteaux de la surface ζ s'abaissent, mais, comme le manteau vapeur s'abaisse plus rapidement que le manteau liquide, les deux manteaux présentent une courbe d'intersection représentée par la ligne pointillée sur la fig. 2. A l'intérieur le manteau vapeur, à l'extérieur le manteau liquide est situé le plus bas. Menons encore une fois un plan tangent à la fois aux deux manteaux et laissons le rouler; les deux points de contact décrivent de nouveau l'un la courbe de vaporisation, l'autre la courbe de condensation, représentées en projection fig. 2. Maintenant la courbe de vaporisation est extérieure à la courbe de condensation.

On a donc de nouveau trois champs, dont un hétérogène situé entre les deux courbes; chaque mélange dans ce champ se sépare en vapeur et solution. Les deux autres champs sont homogènes, notamment le champ vapeur V, qui ne contient que des phases gazeuses, et le champ liquide L, qui ne présente que des phases liquides.

Comparons les deux figg. 1 et 2; dans toutes deux nous avons admis l'existence d'un mélange ternaire, dont la vapeur a, aux température et

pression considérées, la même composition que le liquide. Pour la fig. 1 cette pression est un minimum, pour la fig. 2 un maximum; cela tient à ce que dans la fig. 1 le champ vapeur enferme le champ liquide,tandis que c'est le contraire pour la fig. 2.

Examinons d'un peu plus près l'apparition des courbes de vaporisation et de condensation. Aux T et P déterminées, pour lesquelles les figg. 1 et 2 ont été dessinées, on a donc toute une série de liquides, ceux de la courbe de vaporisation, qui peuvent être chacun en équilibre avec une vapeur déterminée. Inversement il y a pour les mêmes P et T une série de vapeurs, celles de la courbe de condensation, qui peuvent être chacune en équilibre avec un liquide déterminé. De toutes les différentes vapeurs, possibles à cette température et à cette pression, seules celles de la courbe de condensation peuvent être en équilibre avec un liquide, et de même, parmi tous les liquides possibles, seuls ceux de la courbe de vaporisation peuvent exister en contact avec une vapeur.

Dans les figg. 1 et 2 nous avons supposé que les courbes d'intersection des deux manteaux de la surface ζ étaient fermées, et ne s'étendaient donc pas jusqu'aux plans limites. Il en était alors de même des courbes de vaporisation et de condensation, car il est facile de voir que, si la courbe d'intersection se termine dans l'un de ces plans, il doit en être de même des deux autres courbes, et qu'aussi longtemps que la courbe d'intersection est toute entière à l'intérieur du triangle, tel doit aussi être le cas pour les deux autres courbes.

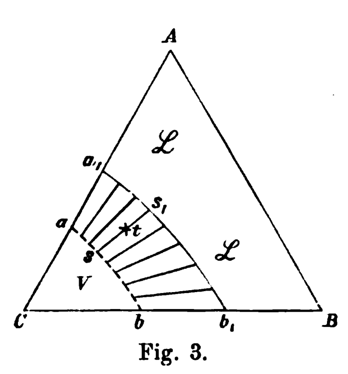


Fig. 3.

On pourrait se figurer maintenant plusieurs cas particuliers des figg. 1 et 2; je les examinerai de plus près au chapitre C. Il se peut toutefois qu'il n'existe ni maximum ni minimum de tension de vapeur, ni dans le système ternaire, ni dans un des systèmes binaires; alors il n'existe ni un point m dans la fig. 1, ni un point M dans la fig. 2. La fig. 3 représente alors les situations des courbes d'intersection, de condensation et de vaporisation. Toutefois, pour ne pas trop compliquer la figure, je n'ai pas dessiné la courbe d'intersection, et j'ai *pointillé* la courbe de condensation, comme je le ferai toujours dorénavant. On a

ainsi de nouveau trois champs, le champ vapeur V, le champ liquide L et le champ hétérogène entre la courbe de condensation ab et la courbe de vaporisation a_1b_1.

Dans le cas de la figure, à la température et sous la pression considérées, deux des trois composantes A, B et C, savoir A et B, sont liquides, tandis que la troisième C n'existe qu'à l'état de vapeur. Parmi les trois systèmes binaires, tous les mélanges de A et B sont liquides; parmi ceux constitués par B et C, ceux situés sur la droite Bb_1 sont liquides tandis que ceux qui sont représentés par un point de Cb sont gazeux. Parmi les mélanges des constituants A et C, ceux représentés par des points de Aa_1 sont liquides et ceux placés sur Ca sont gazeux. Comme le champ hétérogène abb_1a_1 s'étend jusqu'aux deux côtés du triangle, il y a aussi des liquides binaires en équilibre avec des vapeurs binaires. C'est ainsi que le liquide a_1 peut être en équilibre avec la vapeur a, et de même le liquide b_1 peut exister en contact avec la vapeur b.

De tous les liquides ternaires, compatibles avec la température T et la pression P, c'est-à-dire de ceux dont la composition est représentée par un point de la région ABb_1a_1, seuls ceux situés sur la courbe d'évaporation $a_1s_1b_1$ peuvent exister en contact avec une vapeur; c'est ainsi que le liquide s_1 peut être en équilibre avec la vapeur s. Si l'on prend un mélange ternaire dont la composition est donnée par un point à l'intérieur de la partie hétérogène, à la température et sous la pression données il se séparera en une vapeur et un liquide. Si le mélange est p. ex. donné par le point t, il donne naissance au liquide s_1 et à la vapeur s.

En dessinant la fig. 3 il a été supposé que dans la région ABb_1a_1 c'est le manteau liquide et dans la portion Cab c'est le manteau vapeur de la surface ζ qui est situé le plus bas. Le cas contraire pourrait se présenter, et alors les deux champs homogènes seraient permutés dans la fig. 3, tandis que le champ hétérogène ne changerait pas de place; les deux courbes de vaporisation et de condensation seraient aussi interverties. Le lecteur trouvera aisément quels changements s'introduisent par là dans les considérations précédentes. On reconnaît d'ailleurs facilement qu'outre les cas envisagés dans les trois figures précédentes il y en a encore beaucoup d'autres, que je laisse au lecteur le soin de déduire; je ne reviendrai plus loin que sur quelques-uns des plus compliqués.

B. *Influence d'une troisième composante sur l'état d'agrégation d'un mélange binaire.*

Nous allons à présent nous demander ce qui arrive quand on ajoute à un mélange binaire une troisième substance, tout en maintenant constantes la température et la pression. Je n'envisagerai qu'un seul cas, notamment celui de la fig. 1, où existe un mélange ternaire à pression minima. Je supposerai que la pression et la température sont telles que les courbes de condensation et de vaporisation sont fermées, comme dans la fig. 1.

Menons d'un point C du triangle (fig. 1) des tangentes aux deux courbes. Les lignes Ca et Cb touchent la courbe de condensation, les lignes Ca_1 et Cb_1 la courbe de vaporisation. Prenons à présent un mélange binaire contenant les deux composantes B et A; quelle que soit sa composition, ce mélange n'existe qu'à l'état de vapeur. Supposons que sa composition soit donnée par un point de la portion Aa, et ajoutons maintenant la composante C. Le point représentant les nouveaux mélanges se déplace suivant une droite menée vers C. Comme cette droite est toute entière dans le triangle AaC elle est toute entière dans le champ vapeur et l'addition de C n'aura donc pas d'influence sur l'état d'agrégation; tous les nouveaux mélanges seront gazeux. Tel est encore le cas quand la composition du mélange binaire est donnée par un point de la portion Bb. Tout autres sont les phénomènes quand le mélange binaire est donné par un point sur aa_1. Menons encore de ce point une droite vers C; si, à partir du point considéré, on se déplace vers C sur cette droite, on reste encore quelque temps dans le champ vapeur, puis on passe dans le champ hétérogène et finalement on revient dans le champ vapeur. L'addition de la composante C a donc pour conséquence que le mélange binaire reste d'abord gazeux, mais, au moment où l'on atteint la courbe de condensation, une condensation commence. Au commencement il ne se forme que peu de liquide, mais par une addition continuelle de C la quantité de liquide augmente, pendant que la vapeur et le liquide changent de composition, la vapeur en suivant la courbe de condensation, le liquide en suivant la courbe de vaporisation. Par addition de C on n'atteindra pourtant pas une condensation totale, puisque la droite en question ne pénètre pas dans le champ liquide; il restera donc toujours une vapeur. Un moment

viendra donc où la quantité de liquide commence à diminuer, et elle diminuera jusqu'à ce qu'on ait atteint pour la seconde fois la courbe de condensation; là le liquide disparaît entièrement, et il ne reste plus qu'une phase gazeuse, qui reste gazeuse pour toute addition ultérieure de C. Nous venons de considérer le cas où le mélange binaire $A—B$ est représenté par un point de la portion aa_1; on reconnaît aisément que les mêmes phénomènes se présentent quand le mélange appartient à la portion bb_1.

Prenons maintenant un mélange binaire sur a_1b_1. Si l'on relie ce point à C et qu'on parcourt cette droite à partir du côté AB du triangle vers C, on se meut d'abord dans le champ vapeur, puis on entre dans le champ hétérogène, plus loin on passe dans le champ liquide, plus loin encore on rentre dans le champ hétérogène et finalement on revient dans le champ vapeur. L'addition de C a donc comme conséquence:

1. le mélange reste d'abord gazeux;

2. il se produit une condensation, jusqu'à ce que toute la vapeur ait disparu;

3. aussi longtemps que l'on reste dans le champ liquide, le mélange reste liquide;

4. il se reforme de la vapeur dont la quantité augmente graduellement jusqu'à ce que tout le liquide ait disparu.

5. par addition ultérieure de C le mélange reste gazeux.

Si donc le mélange ternaire présente une tension de vapeur minima, nous avons à considérer trois cas dans l'addition d'une des composantes à un mélange binaire:

1. le mélange reste toujours gazeux;

2. le mélange est d'abord gazeux, mais bientôt il se condense en partie pour retourner ensuite à l'état de vapeur;

3. le mélange est d'abord gazeux, puis il se condense graduellement en liquide et reste liquide pendant qu'il se déplace à travers le champ liquide; plus loin il commence à s'évaporer et passe entièrement à l'état de vapeur.

Les phénomènes que nous venons de déduire se rapportent au cas où les courbes de condensation et de vaporisation ont les positions relatives de la fig. 1; mais, comme beaucoup d'autres positions encore sont possibles, les phénomènes peuvent se succéder dans un tout autre ordre. J'abandonne ces considérations au lecteur.

C. *Influence de la pression sur la position des courbes de vaporisation et de condensation.*

Laissons varier la pression tout en maintenant constante la température; alors les deux manteaux de la surface ζ se déplacent. Nous avons déjà trouvé à ce propos que „par augmentation de pression les deux manteaux se relèvent; le manteau vapeur plus vite que le manteau liquide. Par diminution de pression tous deux s'abaissent; le manteau vapeur plus vite que le manteau liquide." Soit maintenant a_1b_1 (fig. 4) la courbe d'évaporation relative à une certaine pression, p. ex. 55 mm.; la courbe de condensation correspondante est représentée par la ligne pointillée dans le voisinage de a_1b_1. L'intersection des deux manteaux est comprise entre les deux courbes; du côté de cette courbe où est situé le point A, le manteau liquide est plus bas que le manteau vapeur, et de l'autre côté c'est le contraire qui a lieu. Elevons maintenant la pression, tout en maintenant constante la température; la courbe d'intersection des deux manteaux s'éloigne alors du point A, ce que l'on reconnaît en songeant que le manteau vapeur se relève plus vite que le manteau liquide. On reconnaît aisément aussi que les courbes de vaporisation et de condensation se déplacent dans le même sens, et s'éloignent donc de A (j'en donnerai tantôt une description plus détaillée). Lorsque la pression a atteint 60 mm., la courbe de vaporisation a p. ex: atteint une position représentée par a_2B sur la fig.; dans ces conditions la courbe de condensation passe aussi par B. Par élévation de la pression de 55 à 60 mm. le champ liquide s'est donc étendu; à 55 mm. il n'était que Aa_1b_1; à 60 mm. il est déjà devenu Aa_2B. Qu'à 60 mm. la courbe de vaporisation passe par le point B signifie qu'à la température considérée la substance B pure bout sous la pression de 60 mm. On voit toutefois qu'il y a toute une série de mélanges ternaires, notamment ceux de la courbe a_2B, qui bouillent sous 60 mm., ou, ce qui revient au même,

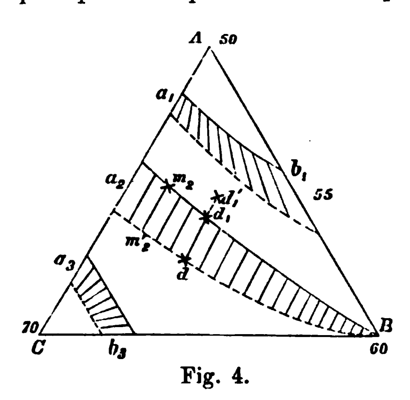


Fig. 4.

peuvent exister en contact avec une vapeur sous cette pression. Il va de soi que ces vapeurs n'ont pas la même composition que les liquides, mais sont données par des points de la courbe de condensation.

Si l'on élève davantage la pression, p. ex. jusqu'à 65 mm., les deux courbes atteignent une position représentée par $a_3 b_3$ et la courbe pointillée correspondante; le champ liquide est donc devenu encore plus étendu, tandis que le champ vapeur est devenu plus petit encore. Une nouvelle augmentation de la pression fait que les deux courbes se rapprochent de plus en plus l'une de l'autre et du point C, avec lequel elles coïncident toutes deux sous la pression de 70 mm., si notamment 70 mm. est la tension de vapeur de la composante C pure à la température considérée.

Dans ce qui précède nous sommes partis de la courbe de vaporisation $a_1 b_1$, sous 55 mm., et nous avons trouvé que par élévation de pression elle s'éloignait de A; par diminution de la pression elle se rapproche du point A, de même que la courbe de condensation, et toutes deux coïncident avec ce point A à la pression de 50 mm., si telle est la tension de vapeur de la composante A à la température considérée.

Ainsi donc, dans le cas que nous venons d'examiner, les composantes A, B et C ont respectivement comme tension de vapeur 50, 60 et 70 mm. Aucun des trois systèmes binaires AB, BC et AC ne présente un maximum ou un minimum de pression. A des pressions inférieures à 50 mm. tous les mélanges possibles n'existent qu'à l'état de vapeur; les courbes de vaporisation et de condensation apparaissent à 50 mm.; à cette pression elles coïncident encore avec A, mais à mesure que la pression s'élève elles s'avancent dans le triangle, de sorte qu'il se forme un champ liquide, et que des mélanges contenant une grande quantité de A sont déjà liquides. Maintenant les deux composantes B et C sont seules encore gazeuses, de même qu'une série de mélanges binaires et ternaires. Sous une pression de 60 mm. le champ liquide s'est déjà considérablement développé. A ce moment, le liquide B pur peut exister en contact avec sa vapeur, mais A est liquide tandis que C est encore uniquement gazeux. Tous les mélanges binaires qui ne contiennent que A et B sont liquides; tous ceux constitués par B et C sont gazeux; parmi ceux qui contiennent A et C il y en a qui sont liquides, les autres sont gazeux. Un seul de ces mélanges binaires, notamment a_2, peut être en équilibre avec une vapeur. Une nouvelle élévation de la pression

fait que les deux courbes se rapprochent davantage de C; le champ liquide augmente constamment, et à la pression de 70 mm. la composante C pure peut seule encore exister à l'état de vapeur. Au-dessus de cette pression les deux courbes ont disparu, et les composantes, de même que tous les mélanges binaires et ternaires, ne peuvent plus exister qu'à l'état liquide.

Je vais maintenant examiner d'un peu plus près les courbes de condensation et d'évaporation. Soit

$$x_1 \text{ mol. } A, \quad y_1 \text{ mol. } B, \quad 1-x_1-y_1 \text{ mol. } C$$

la composition d'un liquide et

$$x \text{ mol. } A, \quad y \text{ mol. } B, \quad 1-x-y \text{ mol. } C$$

la composition de la vapeur qui est en équilibre avec ce liquide.

Représentons respectivement par ζ_1, η_1, V_1 le potentiel thermodynamique, l'entropie et le volume d'une molécule-gramme de liquide, par ζ, η, V les mêmes grandeurs pour la vapeur. Admettons en outre que n_1 molécules-grammes du liquide soient en contact avec n molécules-grammes de la vapeur. Puisque la masse totale de chaque composante reste invariable et que le potentiel thermodynamique doit être un minimum, on obtient les équations:

$$\begin{aligned} d(nx + n_1x_1) &= 0 \\ d(ny + n_1y_1) &= 0 \\ d(n + n_1) &= 0 \\ d(n\zeta + n_1\zeta_1) &= 0. \end{aligned}$$

On déduit de là les conditions d'équilibre

$$\frac{\partial\zeta}{\partial x} = \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_1 \quad \frac{\partial\zeta}{\partial y} = \left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1$$

$$\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} - y\frac{\partial\zeta}{\partial y} = \left(\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} - y\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1.$$

On a ainsi trois équations entre x, y, x_1, y_1, P et T. Si nous maintenons constants P et T, il ne reste plus que les variables x, y, x_1 et y_1. Supposons qu'une de ces quantités, p. ex. x_1, soit connue; alors x, y et y_1 sont

déterminés par les trois équations précédentes. Cela signifie que, si une vapeur et un liquide sont en équilibre, leurs compositions sont complètement déterminées dès que l'on connaît la proportion d'une des composantes dans l'une des phases.

Posons dorénavant:

$$r = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \qquad s = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \qquad t = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}$$

$$r_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_1 \quad s_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)_1 \quad t_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}\right)_1;$$

les équations précédentes donnent alors:

$$\left.\begin{array}{r} [r(x-x_1)+s(y-y_1)]\,dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]\,dy= \\ V_{0\cdot 1}\,dP-\eta_{0\cdot 1}\,dT \\ {[r_1(x_1-x)+s_1(y_1-y)]\,dx_1+[s_1(x_1-x)+t_1(y_1-y)]\,dy_1=} \\ V_{1\cdot 0}\,dP-\eta_{1\cdot 0}\,dT \end{array}\right\}, \quad (1)$$

où nous avons posé, pour abréger,

$$V_{0\cdot 1}=V-V_1+(x_1-x)\frac{\partial V}{\partial x}+(y_1-y)\frac{\partial V}{\partial y},$$

$$\eta_{0\cdot 1}=\eta-\eta_1+(x_1-x)\frac{\partial \eta}{\partial x}+(y_1-y)\frac{\partial \eta}{\partial y},$$

$$V_{1\cdot 0}=V_1-V+(x-x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1}+(y-y_1)\frac{\partial V_1}{\partial y_1},$$

$$\eta_{1\cdot 0}=\eta_1-\eta+(x-x_1)\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}+(y-y_1)\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}.$$

Si la température reste constante, la deuxième des équations (1) devient:

$$[r_1(x_1-x)+s_1(y_1-y)]\,dx_1+[s_1(x_1-x)+t_1(y_1-y)]\,dy_1=V_{1\cdot 0}\,dP.$$

Les grandeurs dx_1 et dy_1 doivent encore être considérées comme indépendantes; nous les soumettrons à la condition que, par variation de la pression, dx_1 et dy_1 changent de telle manière que le nouveau liquide soit donné par un point de la droite de jonction du liquide et de sa vapeur. Soient notamment d_1 (fig. 4) le liquide et d la vapeur avec laquelle il est en équilibre; nous choisirons dx_1 et dy_1 de telle façon

que, par variation de pression, le nouveau liquide soit situé sur la droite dd_1; il s'agit maintenant d'examiner de quel côté de d_1 ce liquide sera situé. Posant à cet effet, dans l'équation précédente, $dy_1 = \frac{y_1 - y}{x_1 - x} dx$, il vient:

$$\frac{r_1 (x_1 - x)^2 + 2 s_1 (x_1 - x)(y_1 - y) + t_1 (y_1 - y)^2}{x_1 - x} \cdot \frac{dx_1}{dP} = V_{1 \cdot 0}. \quad (2)$$

$V_{1 \cdot 0}$ est négatif, car c'est la diminution de volume accompagnant la formation d'une très petite quantité de vapeur aux dépens du liquide; comme dans la réaction considérée le volume augmente, $V_{1 \cdot 0}$ doit être négatif. D'autre part le numérateur du premier membre doit être positif aussi longtemps que $r_1 t_1 - s_1^2 > 0$, et tel est toujours le cas aussi longtemps qu'il ne peut pas se produire une séparation du liquide en deux couches. Il résulte de là que $\frac{dx_1}{dP}$ et $x - x_1$ doivent avoir le même signe. On en conclut que par élévation de pression le point d_1 va se déplacer le long de dd_1 dans la direction de d. Si l'on applique ces considérations à d'autres points encore de la courbe de vaporisation, on trouve que par augmentation de pression tous les points de cette courbe doivent se rapprocher de la courbe de condensation, d'où il suit que le champ liquide s'étend.

Pour étendre ces considérations à la courbe de condensation, il faut permuter dans l'équation précédente les lettres sans indices avec celles qui en sont affectées. Dans le second membre on obtient alors $V_{0 \cdot 1}$. C'est l'augmentation de volume accompagnant la formation d'une petite quantité de liquide aux dépens de la vapeur. Si nous admettons comme précédemment que dans cette réaction le volume diminue, $V_{0 \cdot 1}$ est positif. Il faut donc que $\frac{dx}{dP}$ et $x - x_1$ aient le même signe, de sorte que par augmentation de pression le point d (fig. 4) se déplace suivant $d_1 d$ de telle sorte qu'il s'éloigne de d_1. Et si l'on applique les mêmes considérations à tous les points de la courbe de condensation on trouve que par élévation de pression cette courbe se déplace dans le même sens que la courbe de vaporisation.

Si l'on songe que par ce déplacement des deux courbes le champ liquide s'étend tandis que le champ vapeur se resserre, on peut dire que

„Par augmentation de pression les courbes de vaporisation et de condensation se déplacent de telle sorte que le champ liquide devient plus grand et le champ vapeur plus petit."

Cette proposition peut être déduite d'une autre manière encore. Figurons nous un liquide enfermé dans un espace fermé par un piston. En élevant un peu le piston il se forme de la vapeur et la stabilité exige que la pression diminue. Soit d_1 (fig. 4) le liquide; puisqu'il s'est formé de la vapeur, il faut que la courbe de vaporisation se soit déplacée dans le sens de A. Il résulte de là que par diminution de pression la courbe de vaporisation se déplace de telle manière que le champ liquide devient plus petit. Partons maintenant d'une vapeur dont la composition est donnée par le point d. Admettons de nouveau que par la formation d'une petite quantité de liquide le volume diminue. La stabilité exige alors que la pression augmente. Il résulte de là que par formation d'une petite quantité de liquide la courbe de condensation se déplace vers C, et que par augmentation de pression le champ vapeur devient plus grand.

Dans la fig. 4 nous avons dessiné les courbes de condensation et de vaporisation pour diverses pressions. Ce n'est pourtant point là la seule forme possible de ces courbes. Un autre cas est fourni par la fig. 5 où nous supposons qu'à la température considérée les trois composantes pures A, B et C aient respectivement pour tension de vapeur 50, 60 et 70 mm. Aussi longtemps que la pression est inférieure à 50 mm. tous les mélanges sont gazeux. Mais dès que la pression dépasse 50 mm. on voit apparaître les deux courbes de condensation et de vaporisation. La dernière est représentée par $a_1 b_1$, la première par la ligne pointillée. Lorsque la pression atteint 60 mm. la courbe de vaporisation prend la position $a_2 B$; à 70 mm. elle vient en Cb_3, et plus loin encore en $a_4 b_4$. En augmentant davantage la pression le champ liquide s'étend encore, et les deux courbes finissent par disparaître au point M sous une pression de 75 mm.

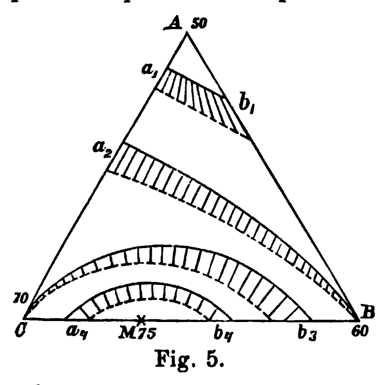


Fig. 5.

Entre les deux figg. 4 et 5 il existe donc une grande différence, bien que dans les deux cas les substances pures aient les mêmes tensions de vapeur. La différence réside en ce que dans la fig. 5 le système binaire *B*—*C* présente un maximum de tension. En effet, tandis que les deux composantes pures ont des tensions de vapeur de 60 et 70 mm., il existe un mélange dont la tension atteint 75 mm.

Que l'on n'aille pourtant pas s'imaginer que, dans le cas où un des mélanges binaires donne un maximum de tension, les courbes de vaporisation et de condensation doivent toujours avoir les positions de la fig. 5. Les circonstances peuvent être tout autres, témoin la fig. 6. Celle-ci ne se distingue de la fig. 5 qu'en ce que la composante *A* y a une tension de vapeur de 80 mm. au lieu de 50. Si nous partons maintenant d'une pression inférieure à 60 mm. nous aurons d'abord uniquement des phases gazeuses, et les courbes de vaporisation et de condensation apparaîtront dès que la pression atteint 60 mm. A la pression de 70 mm. la courbe de vaporisation prend la position $a_1 b_1$, c'est à dire que seul les liquides de la courbe $a_1 b_1$ peuvent exister en contact avec une vapeur. Mais, puisque nous venons de prendre comme pression 70 mm., il y a *une* exception, notamment la composante pure *C*. Les deux manteaux de la surface ζ n'ont donc pas seulement une courbe d'intersection entre les deux courbes de condensation et de vaporisation $a_1 b_1$, mais elles ont encore un point commun au-dessus de *C*. En élevant encore un peu la pression, on voit apparaître, dans le voisinage de *C* où tout d'abord le manteau vapeur était le plus bas, une nouvelle courbe d'intersection, et avec elle apparaissent de nouvelles courbes de condensation et de vaporisation.

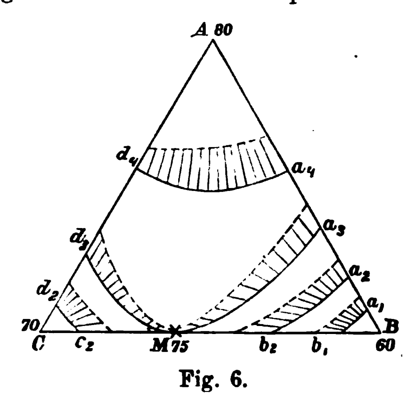


Fig. 6.

Dans la même figure, $a_2 b_2$ et $c_2 d_2$ sont les deux portions d'une courbe de vaporisation comprise entre 70 et 75 mm. Avec la courbe de condensation elle partage le triangle en cinq parties: deux champs liquides $Ba_2 b_2$ et $Cc_2 d_2$, un champ vapeur et deux champs hétérogènes. Par une nouvelle élévation de la pression, les deux points b_2 et c_2 se rapprochent

l'un de l'autre et coïncident en M sous 75 mm. A présent la courbe d'évaporation prend la forme $a_3 M d_3$ et la courbe de condensation celle de la ligne pointillée correspondante. En élevant davantage la pression, les deux champs liquides se réunissent, et dès lors on obtient des courbes de vaporisation continues, comme $a_4 d_4$, qui se rapprochent de plus en plus du point A, où elles disparaissent sous la pression de 80 mm.

Je vais considérer encore un autre cas, représenté par la fig. 7. Tout comme dans la fig. 6 les substances pures y ont des tensions de 80, 60 et 70 mm. Partons maintenant d'une pression relativement élevée, pour laquelle le manteau vapeur soit tout entier en dehors du manteau liquide. Par diminution de pression le manteau vapeur s'abaisse plus rapidement que le manteau liquide, et à une pression de 100 mm. p. ex. ils se touchent en un point projeté en M sur la fig. Ainsi que je l'ai déjà dit précédemment, le liquide ternaire M se comporte comme une substance simple, et la pression est un maximum, puisqu'au-dessus il n'y a plus aucun liquide qui puisse exister en contact avec une vapeur. Diminuant quelque peu la pression, les deux manteaux commencent à se couper, et il apparaît une courbe de vaporisation et une courbe de condensation. Il est facile de voir (comp. fig. 2) que la courbe de vaporisation doit envelopper l'autre, et au commencement le champ vapeur est très petit. Mais à mesure que la pression s'abaisse le champ vapeur s'étend jusqu'à ce que, sous 95 mm. p. ex., les courbes de condensation et de vaporisation touchent simultanément en M_1 le côté BC

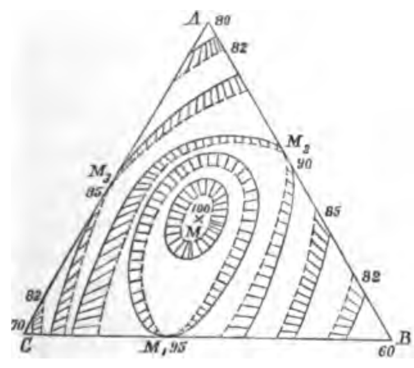


Fig. 7.

M_1 est donc un mélange binaire avec pression maxima, et doit au se comporter comme une substance simple. Par un abaissement plus avancé de la pression les deux courbes de vaporisation et de condensation *peuvent* aussi devenir tangentes au côté AB; sur la fig. cela a lieu sous 90 mm. et le point de contact commun est M_2. En ce moment le champ liquide est séparé en deux portions. En abaissant davantage la pression, on *peut* atteindre une pression (85 mm. sur la fig.)

où les deux courbes sont simultanément tangentes, en M_3, au côté AC. Si maintenant la pression s'abaisse encore, p. ex. jusqu'à 82 mm., les courbes de condensation et de vaporisation se composent de trois portions séparées, comme on peut le voir sur la fig.; on reconnaît qu'en même temps le champ liquide est constitué par trois fragments séparés. A présent les deux manteaux de la surface ζ ont une position telle qu'ils présentent trois courbes d'intersection; chacune de ces courbes se termine dans deux plans limites. A l'intérieur du triangle le manteau vapeur est le plus bas; dans les trois segments adjacents aux sommets c'est le manteau liquide qui occupe la position la plus basse.

En abaissant davantage la pression, on voit d'abord disparaître les deux courbes voisines de A, notamment sous 80 mm.; à ce moment le champ liquide n'est plus constitué que par deux segments. A 70 mm., les courbes voisines de C disparaissent à leur tour, et il ne reste plus, en fait de champ liquide, qu'un segment adjacent à B. Enfin, sous 60 mm. les courbes voisines de ce point disparaissent aussi, et à partir de ce moment tous les mélanges n'existent plus qu'à l'état de vapeur.

Dans la fig. 7 nous avons envisagé le cas où il existait un liquide ternaire M et trois liquides binaires M_1, M_2, M_3 à tension de vapeur maxima. On ne doit cependant pas s'imaginer que, chaque fois qu'il existe un tel mélange ternaire M, il existe nécessairement aussi trois mélanges binaires à tension maxima. La fig. 8 représente un cas tout autre; pour plus de simplicité j'ai laissé de côté les courbes de condensation et je n'ai dessiné que les courbes de vaporisation. Je suppose encore une fois que sous une pression de 100 mm. les deux manteaux se touchent en M, et qu'en dehors de ce point le manteau liquide est partout inférieur au manteau vapeur. Par abaissement de tension on voit apparaître les courbes de vaporisation et de condensation, tout comme dans la fig. 7, et la courbe de vaporisation, que j'ai seule dessinée, enferme l'autre. A mesure que l'on abaisse la pression, la courbe de vaporisation se développe et touche, à 95 mm., le côté BC au point M_1. M_1 est donc un mélange binaire à tension de vapeur maxima. La courbe de vaporisation continue à se développer, comme on le voit sur la fig., et sous

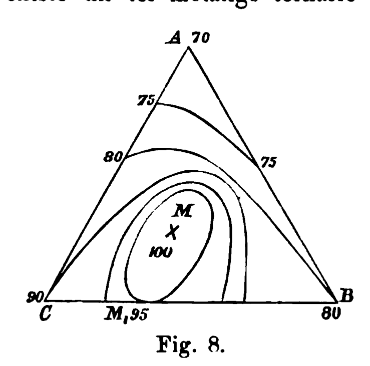


Fig. 8.

une pression de 90 mm. elle se termine d'une part en C, d'autre part en un point du côté BC. Plus loin encore le champ liquide se rétrécit de plus en plus, et à 80 mm. la courbe de vaporisation se termine au sommet B et en un point du côté AC. Pour des pressions plus basses encore la courbe de vaporisation se rapproche de plus en plus de A, tout en se terminant d'une part sur AC, d'autre part sur AB, et disparaît en A au moment où la pression atteint 70 mm. Si nous comparons maintenant les deux figg. 7 et 8, nous voyons que dans les deux cas il existe un mélange ternaire M qui se comporte comme une substance pure. Dans les deux cas il existe aussi un mélange binaire M_1 des composantes B et C qui se comporte de la même façon. Mais dans la fig. 7 il existe en outre deux autres mélanges binaires, savoir M_2 et M_3, qui présentent également un maximum de tension; dans la fig. 8 ces deux mélanges font complètement défaut.

De l'existence d'un mélange binaire, p. ex. B—C, à tension de vapeur maxima, on ne peut pas conclure inversement à l'existence d'un maximum de tension de vapeur pour les mélanges ternaires. Cela était bien le cas pour la fig. 8; mais les figg. 5 et 6 donnent des exemples du contraire.

Dans ce qui précède je n'ai considéré que quelques-uns des cas qui peuvent se présenter; on reconnaît aisément qu'il peut s'en présenter quantité d'autres. Rien qu'en considérant les cas possibles pour un système binaire, savoir: que les tensions des mélanges sont toutes comprises entre celles des constituants, ou bien qu'il se présente un mélange à tension maxima ou minima, et, en prenant de ces cas toutes les combinaisons possibles pour les trois systèmes binaires, on obtient déjà toute une série de cas différents, dont le nombre augmente encore par les particularités qui surviennent à l'intérieur du triangle. Je reviendrai bientôt sur quelques cas particuliers.

D. *Influence de la température sur la position des courbes de vaporisation et de condensation.*

Dans les considérations précédentes nous n'avons fait varier que la pression; la température restait constante. Nous pouvons cependant faire varier la température, en maintenant constante la pression. Dans ces conditions aussi les deux manteaux de la surface ζ changent de

position, et les deux courbes de condensation et de vaporisation se déplacent dans le plan du triangle. Des remarques faites précédemment nous permettent de faire voir de quelle manière ces deux courbes peuvent être obtenues. Considérons en particulier un seul cas, celui de la fig. 7, où toutefois les nombres n'exprimeront plus des pressions, mais les températures d'ébullition des mélanges sous la pression admise. Ainsi donc, nous admettons que, pour la pression considérée, la substance simple *A* bout à 80°, la composante *B* à 60° et *C* à 70°. Elevons maintenant la température; alors les deux manteaux s'abaissent, mais le manteau vapeur plus vite que le manteau liquide, de sorte que finalement le manteau vapeur est tout entier au-dessous de l'autre. A une telle température tous les mélanges sont gazeux. Si l'on abaisse maintenant la température les deux manteaux se relèvent, et, comme le manteau vapeur s'abaisse le plus rapidement, ils vont bientôt, p. ex. à 100°, se toucher en un point dont la projection est représentée par *M* sur la fig. 7. A 100° le mélange ternaire *M* peut donc être en équilibre avec une vapeur de même composition. A cette température ce mélange se conduit comme une substance pure; il bout à 100° et cette température d'ébullition reste constante pendant la distillation. Le destillat et le résidu ont d'ailleurs même composition. Cette température est un maximum des points d'ébullition, puisqu' au-dessus tous les mélanges sont gazeux. En abaissant quelque peu la température, les deux manteaux vont se couper, et l'on voit apparaître les courbes de vaporisation et de condensation. On reconnaît pourtant que la courbe de condensation doit envelopper maintenant la courbe de vaporisation; dans la fig. 7 on devrait donc intervertir les deux courbes, ou bien admettre, comme je le ferai, que c'est maintenant la courbe de vaporisation qui est représentée en pointillé sur la figure. A l'intérieur de la courbe de vaporisation se trouve le champ liquide; tous les mélanges ternaires dont la composition est représentée par un point à l'intérieur de ce champ sont liquides à la température correspondante; et tous les mélanges situés dans le champ vapeur, c. à d. en dehors de la courbe de condensation, sont gazeux à cette température; ce sont non seulement une grande partie des mélanges ternaires, mais encore tous les mélanges binaires ainsi que les trois substances *A*, *B* et *C*. Il n'y a que les mélanges de la courbe de vaporisation, la courbe pointillée, qui bouillent à cette température, si du moins nous entendons par ébullition d'un mélange ternaire l'équilibre avec une vapeur. Les compositions de ces

vapeurs sont données par des points de la courbe de condensation. En abaissant davantage la température, on voit le champ liquide s'étendre, et nous admettons qu'à 95° les courbes de vaporisation et de condensation touchent en M_1 le côté BC. M_1 est donc un mélange binaire à point d'ébullition maximum: il a un point d'ébullition constant et se comporte en tous points comme une substance pure. Si nous admettons en outre que le système binaire $A—C$ présente un mélange M_3 à point d'ébullition constant (85°), et le système binaire $A—B$ un tel mélange M_2 bouillant à 90°, on reconnaît aisément que l'on obtient les mêmes courbes de vaporisation et de condensation que dans la fig. 7.

Nous avons déduit précédemment, de l'équation différentielle (1) des courbes de vaporisation et de condensation, le mouvement de ces courbes sous l'influence d'une variation de la pression. D'une manière analogue on peut chercher dans quel sens ces courbes se déplacent, lorsqu'on fait varier la température tout en maintenant la pression constante. Dans l'équation (2) $V_{0 \cdot 1}$ et $V_{1 \cdot 0}$ sont alors remplacés par $-\eta_{0 \cdot 1}$ et $-\eta_{1 \cdot 0}$. Admettant qu'il faut apporter de la chaleur pour former un peu de vapeur aux dépens d'un liquide, et inversement qu'il faut enlever de la chaleur à une vapeur pour en condenser une partie en liquide, on trouve que

„*Par élévation de température les courbes de vaporisation et de condensation se déplacent dans un sens tel que le champ vapeur devient plus grand et le champ liquide plus petit.*"

E. *Remarques relatives au contact des deux manteaux.*

Dans les considérations qui précédent nous avons encore toujours admis que, quand les deux surfaces sont tangentes, elles n'ont qu'un seul point de commun, donc aucun autre point dans le voisinage immédiat du point de contact. Le contact peut pourtant être d'une autre nature; je vais maintenant examiner quelques-uns des autres cas possibles.

Admettons que les deux surfaces $z_1 = \zeta_1 (x,y)$ et $z_2 = \zeta_2 (x,y)$ aient le point M en commun, et en ce point le même plan tangent. Trans-

portons en M les axes des coordonnées; au voisinage immédiat de M les équations des deux surfaces deviennent alors:

$$\left.\begin{array}{l} z_1 = p_1 x + q_1 y + {}^1/_2\, r_1 x^2 + s_1 xy + {}^1/_2\, t_1 y^2 + \dots \\ z_2 = p_2 x + q_2 y + {}^1/_2\, r_2 x^2 + s_2 xy + {}^1/_2\, t_2 y^2 + \dots \end{array}\right\}, \tag{3}$$

où $p_1 = p_2$ et $q_1 = q_2$.

Tout en conservant la même origine, nous choisirons maintenant de nouveaux axes X et Y, tels que $s_1 = 0$ et $s_2 = 0$. Un pareil choix est toujours possible, bien qu'en général les nouveaux axes ne seront plus perpendiculaires entre eux.

Posant $r_1 - r_2 = r$, $t_1 - t_2 = t$ etc., nous trouvons

$$z_1 - z_2 = \frac{1}{2} r x^2 + \frac{1}{2} t y^2 + \dots \tag{4}$$

Il s'agit maintenant de savoir si, en dehors du point M, les deux surfaces ont encore des points communs, c. à d. si l'on peut avoir encore $z_1 = z_2$ en dehors de $x = y = 0$. Ne considérant que des valeurs très petites de x et y, nous devrions donc avoir

$$\frac{1}{2} r x^2 + \frac{1}{2} t y^2 = 0, \tag{5}$$

d'où résulte

$$\frac{x}{y} = \pm \sqrt{-\frac{t}{r}}. \tag{6}$$

On voit qu'il n'est possible de satisfaire aux équations (5) et (6) que dans le cas où $\frac{t}{r}$ est négatif. Nous allons maintenant distinguer trois cas, savoir

a) $\frac{t}{r} > 0$ b) $\frac{t}{r} < 0$ c) $\frac{t}{r}$ ou $\frac{r}{t} = 0$.

Dans le cas a) t et r ont le même signe, et le système $x = 0$, $y = 0$ satisfait seul à l'équation. Les deux manteaux n'ont donc aucun autre point commun que M, du moins dans le voisinage immédiat de ce dernier. Dans ce voisinage l'une des surfaces est ainsi située toute entière au-dessus de l'autre. C'est ce cas que nous avons toujours considéré jusqu'ici. Nous avons notamment toujours supposé que, lors du con-

tact des deux surfaces, l'une d'elles était toute entière au-dessus de l'autre. Il résultait de là que, par une petite variation de la pression ou de la température dans un sens déterminé, les deux manteaux se détachaient entièrement l'un de l'autre, tandis qu'un changement dans l'autre sens entraînait l'intersection des deux manteaux et l'apparition d'une courbe de vaporisation et d'une courbe de condensation.

Puisque $r = r_1 - r_2$ et $t = t_1 - t_2$, il résulte de notre hypothèse que $r_1 > r_2$ et $t_1 > t_2$.

Considérons maintenant le cas b) c.-à-d. $\frac{t}{r} < 0$, ou bien r et t, donc aussi $r_1 - r_2$ et $t_1 - t_2$, de signe contraire. Les équations (5) et (6) représentent maintenant deux droites qui se coupent en M. Cela n'est toutefois ainsi que dans le voisinage immédiat de M, puisque nous avons supposé que x et y fussent très petits; à des distances finies du point M ces lignes sont courbes; dans la fig. 9 elles sont représentées par AMB et CMD.

Autour du point M on a quatre champs; dans AMC et BMD c'est l'une des deux surfaces qui occupe la position la plus basse. dans AMD et BMC c'est l'autre. En dehors du point de contact M les deux surfaces ont donc en commun les courbes d'intersection AMB et DMC. Pour trouver dans ce cas l'allure des courbes de vaporisation et de condensation, nous nous figurons qu'aux deux surfaces soit mené un plan bitangent. Soient x_1 y_1 le point de contact de ce plan avec la surface $z_1 = \zeta_1(x, y)$ et $x_2 y_2$ le point de contact avec l'autre surface.

Nous avons alors les équations

$$\frac{\partial z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial z_2}{\partial x_2} \qquad \frac{\partial z_1}{\partial y_1} = \frac{\partial z_2}{\partial y_2}$$

$$z_1 - x_1 \frac{\partial z_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial z_1}{\partial y_1} = z_2 - x_2 \frac{\partial z_2}{\partial x_2} - y_2 \frac{\partial z_2}{\partial y_2}.$$

Dans le cas où x_1, y_1, x_2 et y_2 sont très petits, ces équations se transforment en

$$r_1 x_1 = r_2 x_2 \qquad t_1 y_1 = t_2 y_2$$
$$r_1 x_1^2 + t_1 y_1^2 = r_2 x_2^2 + t_2 y_2^2.$$

On tire de là:

$$\left.\begin{array}{ll} x_2 = \frac{r_1}{r_2} x_1 & y_2 = \frac{t_1}{t_2} y_1 \\ \frac{y_1}{x_1} = \pm\sqrt{\frac{r_1 t_2}{r_2 t_1} \cdot \frac{r_2 - r_1}{t_1 - t_2}} & \frac{y_2}{x_2} = \pm\sqrt{\frac{r_2 t_1}{r_1 t_2} \cdot \frac{r_2 - r_1}{t_1 - t_2}} \end{array}\right\} \quad (7)$$

Admettant encore, comme nous l'avons fait jusqu'ici, que les deux manteaux sont convexes-convexes vers le bas, r_1, r_2, t_1 et t_2 sont positifs. Si de plus $r_1 > r_2$, $t_1 < t_2$. Supposons en outre que la surface caractérisée par l'indice 1 soit le manteau liquide, et celle affectée de l'indice 2 le manteau vapeur. L'équation de la courbe de vaporisation est alors:

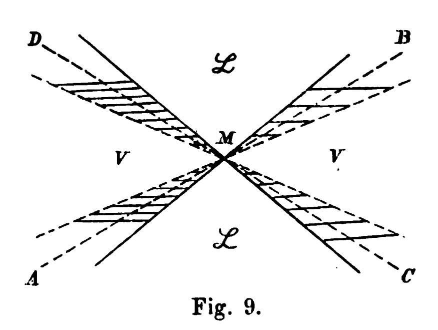


Fig. 9.

$$\frac{y_1}{x_1} = \pm\sqrt{\frac{r_1 t_2}{r_2 t_1} \cdot \frac{r_2 - r_1}{t_1 - t_2}}, \quad (8)$$

et celle de la courbe de condensation:

$$\frac{y_2}{x_2} = \pm\sqrt{\frac{r_2 t_1}{r_1 t_2} \cdot \frac{r_2 - r_1}{t_1 - t_2}}, \quad (9)$$

de sorte que, dans le voisinage du point M, ces deux courbes sont également des droites.

Comme $r_1 > r_2$ et $t_1 < t_2$, $\frac{r_1 t_2}{r_2 t_1} > 1$.

De l'équation trouvée précédemment pour la courbe d'intersection:

$$\frac{y}{x} = \pm\sqrt{\frac{r_2 - r_1}{t_1 - t_2}}, \quad (10)$$

il est possible de déduire la position des courbes de vaporisation et de condensation. Dans la fig. 9 je n'ai pas dessiné les axes X et Y; si l'on se figure pourtant un axe des X passant par M et situé dans l'angle BMC, l'axe des Y, passant également par M, sera situé dans l'angle BMD.

Prenant $x = x_1 = x_2$, les équations (8), (9) et (10) nous apprennent que, abstraction faite du signe, $y_1 > y > y_2$. Cela veut dire que, si l'on part d'un point de l'axe X et que l'on se déplace parallèlement à l'axe Y, on rencontre d'abord la courbe de condensation, puis la courbe d'intersection et en troisième lieu la courbe de vaporisation. Ces courbes ont donc les positions relatives représentées sur la fig. 9, où la courbe de condensation est pointillée.

Le champ du triangle est ainsi divisé en huit champs qui se réunissent en M; notamment deux champs liquides L, deux champs vapeur V et quatre champs hétérogènes. Dans les deux champs vapeur V le manteau vapeur est le plus bas, dans les champs L c'est le manteau liquide. On peut encore faire voir de la manière suivante qu'il doit en être ainsi. Nous avons admis $r_1 > r_2$. Au-dessus de l'axe X (situé dans l'angle BMC) on a donc $z_1 > z_2$. La surface 1, c.-à-d. le manteau liquide, est situé dans ce champ au-dessus du manteau vapeur, qui est donc le plus bas. D'autre part, comme $t_1 < t_2$, il faut que, dans le voisinage du point M, au-dessus de l'axe Y (situé dans l'angle BMD) z_1 soit plus petit que z_2. Là la surface liquide 1 est donc la plus basse. Cela est parfaitement d'accord avec les déductions précédentes.

Examinons à présent ce qui advient de la fig. 9 quand, maintenant constante la température, on varie la pression d'une quantité très petite π. Reprenons les équations (3), où nous devons maintenant considérer $p_1, q_1, r_1, \ldots p_2, q_2, r_2, \ldots$ comme des fonctions de P. On obtient alors:

$$z_1 - z_2 = \alpha + \beta x + \gamma y + \frac{1}{2}(r'_1 - r'_2)x^2 + (s_1' - s_2')xy + \frac{1}{2}(t_1' - t_2')y^2 + \ldots \qquad (11)$$

Dans cette équation α, β et γ sont de même ordre que π, tandis que r'_1 etc. diffèrent infiniment peu de r_1 etc.

Introduisons de nouveaux axes par lesquels s'_1 et s'_2 disparaissent. Ces axes diffèrent infiniment peu des axes de la fig. 9. Nous obtenons:

$$z_1 - z_2 = \alpha + \beta x + \gamma y + \frac{1}{2}(r_1' - r_2')x^2 + \frac{1}{2}(t_1' - t_2')y^2 + \ldots; \qquad (12)$$

dans cette équation β, γ, etc.... n'ont pas tout à fait la même valeur que dans (11).



L'équation de la courbe d'intersection des deux surfaces est maintenant:

$$\frac{1}{2}(r_1' - r_2')x^2 + \frac{1}{2}(t_1' - t_2')y^2 + \beta x + \gamma y = -\alpha,$$

ou bien, en déplaçant un peu l'origine des coordonnées,

$$(r'_1 - r'_2)x^2 + (t'_1 - t'_2)y^2 = -2\alpha. \tag{13}$$

Comme $r'_1 > r'_2$ et $t'_1 < t'_2$, c'est l'équation d'une hyperbole. α est de l'ordre de π; cette grandeur est positive si π est négatif, et négative dans le cas contraire.

Supposons d'abord que π soit positif, donc α négatif. L'équation (13) nous apprend alors que l'hyperbole prend la position indiquée par les courbes BC et AD dans la fig. 10. Il est d'ailleurs facile de voir que les courbes de vaporisation et de condensation sont situées comme il est indiqué sur la même figure. Les huit champs de la fig. 9 sont donc réduits à 5, savoir: deux champs vapeur V, un champ liquide L et deux champs hétérogènes.

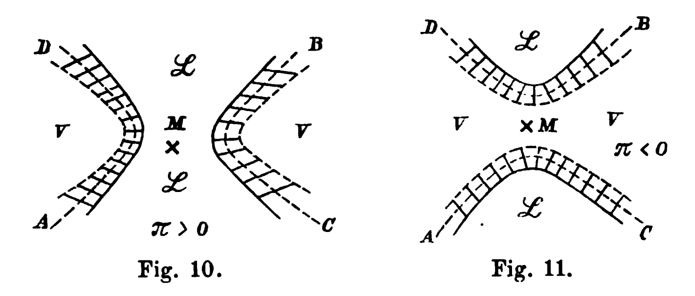


Fig. 10. Fig. 11.

Si nous prenons pour π une valeur négative, α devient positif. L'équation (13) représente alors une hyperbole comme elle est dessinée dans la fig. 11 (courbes AC et BD); les courbes de vaporisation et de condensation prennent également les positions figurées; on voit que ces positions sont tout autres que dans la fig. 10.

Comparons maintenant les figg. 9, 10 et 11. La fig. 9 se rapporte au cas où existe, sous la pression P, un mélange ternaire M qui se conduit comme une substance pure. En abaissant quelque peu la pression ($\pi < 0$) on obtient la fig. 11, et en l'élevant un peu ($\pi > 0$) on a la fig. 10. Considérons d'abord la fig. 11. Le champ liquide L se compose

de deux portions séparées; quant au champ vapeur, il est continu mais se resserre fortement au voisinage du point M. Le champ hétérogène se compose également de deux parties séparées, mais au voisinage du point M elles sont très rapprochées l'une de l'autre. Si nous élevons la pression jusque P, les deux champs hétérogènes se rapprochent jusqu'à fondre l'un dans l'autre en M; il en est alors de même des courbes de condensation et de vaporisation, et l'on obtient la fig. 9. Les deux portions du champ liquide L, primitivement séparées, se touchent en M, pour ne plus former qu'un seul champ dès que la pression dépasse P (fig. 10); le champ vapeur V, primitivement continu, se compose alors de deux parties encore adhérentes en M sous la pression P, mais complètement séparées (fig. 10) du moment que la pression s'élève davantage.

Je vais maintenant faire voir par un exemple dans quelles circonstances on peut obtenir les figg. 9, 10 et 11. Supposons que le manteau vapeur soit entièrement situé au-dessous du manteau liquide. Si nous maintenons constante la température et que nous élevons la pression, les deux manteaux s'élèvent; mais, comme le manteau vapeur s'élève plus rapidement que le manteau liquide, les deux manteaux devront se toucher sous une certaine pression. Par ce contact les deux manteaux n'ont cependant encore qu'*un* point commun; c.-à-d. que nous obtenons le contact du cas a). L'augmentation de pression fait maintenant apparaître la courbe d'intersection et avec elle les courbes de vaporisation et de condensation, dont la dernière enveloppe la première. Mais, pendant cette augmentation de la pression et l'extension des deux courbes qui en est la conséquence, il se peut qu'il se produise un nouveau contact *a*) en un autre point M_1. Ce cas est représenté fig. 12, où la position correspondante des courbes de condensation et de vaporisation est représentée par 1. Elevant davantage la pression, les courbes 1 prennent la situation 2, tandis qu'autour de M_1 apparaissent de nouvelles courbes de vaporisation et de condensation, également représentées par 2 sur la figure. En continuant à élever la pression on voit se rapprocher les deux

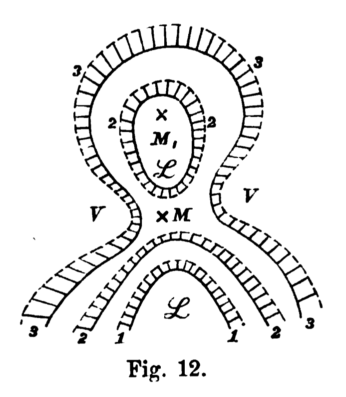


Fig. 12.

systèmes de courbes qui prennent bientôt, au voisinage du point M, la forme de la fig. 11, jusqu'à ce qu'on obtient autour de ce point M (fig. 12) les conditions de la fig. 9. A la pression correspondante se confondent donc les portions primitivement séparées des courbes de condensation et de vaporisation; il en est de même des parties du champ liquide. Par une nouvelle augmentation de la pression les courbes prennent, au voisinage du point M (fig. 12), la position de la fig. 10, représentée par 3 sur la fig. 12.

Passons enfin au cas où $\frac{t}{r}$ ou $\frac{r}{t} = 0$. Nous supposerons $t = 0$, c.-à-d. $t_1 = t_2$. L'équation $t_1 = t_2$ signifie que dans *une* direction les deux surfaces ont par hasard la même courbure, donc un contact du deuxième ordre. Nous devons maintenant introduire dans l'équation (4) des termes du troisième ordre, de sorte que nous obtenons:

$$z_1 - z_2 = {}^1/_2\, r x^2 + \alpha x^3 + \beta x^2 y + \gamma x y^2 + \delta y^3. \tag{14}$$

Pour obtenir la courbe d'intersection des deux surfaces, nous poserons

$${}^1/_2\, r x^2 + \alpha x^3 + \beta x^2 y + \gamma x y^2 + \delta y^3 = 0. \tag{15}$$

Puisque nous restons tout près du point M, nous prendrons x et y infiniment petits. Alors αx^3 et $\beta x^2 y$ sont toujours de degré supérieur à ${}^1/_2\, rx^2$. Si $\gamma x y^2$ était du même ordre que ${}^1/_2\, rx^2$, donc y de l'ordre $\sqrt{x}$, δy^3 serait de l'ordre $x^{3/2}$, donc de degré plus bas encore que ${}^1/_2\, rx^2$. Cela est toutefois impossible. Il faut donc que δy^3 soit du même ordre que ${}^1/_2\, rx^2$, de sorte que les deuxième, troisième et quatrième termes de l'équation (15) sont de degré supérieur. On a donc, dans le voisinage immédiat du point M,

$${}^1/_2\, r x^2 + \delta v^3 = 0,$$

d'où

$$y = -\sqrt[3]{\frac{r}{2\delta} x^2}. \tag{16}$$

Posant x et $y = 0$ on trouve $\frac{dy}{dx} = \infty$. En M la courbe d'intersection doit donc avoir un point de rebroussement. Cette courbe d'intersection des deux surfaces tangentes en M est représentée par $A\,M\,B$

dans la fig. 13. J'ai dessiné la courbe du côté des y négatifs; d'après (16) j'ai donc admis que r et δ ont le même signe. Si tel n'était pas le cas, la courbe viendrait du côté des y positifs. Posons $\delta > 0$, de sorte que $r > 0$. Pour $x = 0$ on tire alors de (14): $z_1 - z_2 = \delta y^3$. Pour des valeurs positives de y, $z_1 > z_2$ et pour des valeurs négatives $z_1 < z_2$. Admettons de nouveau que l'indice 1 se rapporte au manteau liquide; entre les courbes AM et BM c'est alors le manteau liquide qui est le plus bas, tandis qu' au-dessus de MY c'est le manteau vapeur. Qu'au-dessus de l'axe X le manteau vapeur est plus bas que le manteau liquide se reconnaît encore en posant $y = 0$ dans l'équation (14).

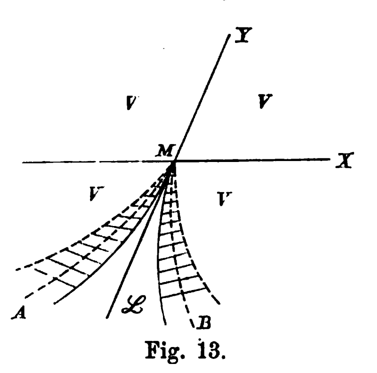


Fig. 13.

On trouve alors, en se bornant à des valeurs très petites de x, $z_1 - z_2 = {}^1/_2\, r x^2$. Puisque $r > 0$, $z_1 - z_2$ est positif pour des valeurs tant positives que négatives de x; cela signifie que là le manteau vapeur est le plus bas. On le voit encore en remarquant que de $r > 0$ résulte $r_1 > r_2$; cela signifie que, dans la direction de l'axe des X, le manteau liquide est plus fortement convexe que le manteau vapeur, de sorte que le manteau vapeur est nécessairement situé au-dessous de l'autre.

Nous allons à présent déterminer la position des courbes de condensation et de vaporisation. Soient encore une fois x_1, y_1 les coordonnées du point de contact d'un plan bitangent avec le manteau liquide, et x_2, y_2 celles du point de contact avec le manteau vapeur. Nous avons alors les conditions:

$$\frac{\partial z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial z_2}{\partial x_2},\ \frac{\partial z_1}{\partial y_1} = \frac{\partial z_2}{\partial y_2},\ z_1 - x_1 \frac{\partial z_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial z_1}{\partial y_1} = z_2 - x_2 \frac{\partial z_2}{\partial x_2} - y_2 \frac{\partial z_2}{\partial y_2}.$$

Nous déduisons de là:

$$r_1 x_1 + 3\alpha_1 x_1^2 + 2\beta_1 x_1 y_1 + \gamma_1 y_1^2 = r_2 x_2 + 3\alpha_2 x_2^2 + \\ + 2\beta_2 x_2 y_2 + \gamma_2 y_2^2, \quad (17)$$

$$t_1 y_1 + \beta_1 x_1^2 + 2\gamma_1 x_1 y_1 + 3\delta_1 y_1^2 = t_2 y_2 + \beta_2 x_2^2 + \\ + 2\gamma_2 x_2 y_2 + 3\delta_2 y_2^2, \quad (18)$$

$$-{}^1/_2 r_1 x_1^2 - {}^1/_2 t_1 y_1^2 - 2\alpha_1 x_1^3 - 2\beta_1 x_1^2 y_1 - 2\gamma_1 x_1 y_1^2 - 2\delta_1 y_1^3 =$$
$$= -{}^1/_2 r_2 x_2^2 - {}^1/_2 t_2 y_2^2 - 2\alpha_2 x_2^3 - 2\beta_2 x_2^2 y_2 - 2\gamma_2 x_2 y_2^2 - 2\delta_2 y_2^3. \quad (19)$$

Dans ces équations $t_1 = t_2$. On reconnaît qu'il est possible de satisfaire à ces équations par des valeurs de x_1 et x_2 infiniment petites du même ordre, et des valeurs de y_1 et y_2 de l'ordre $x_1^{2/3}$ ou $x_2^{2/3}$.

Tirons de (17) la valeur de $r_2 x_2$ et celle de x_2 qui en résulte; tirons de même de (18) la valeur de $t_2 y_2$ et celle de y_2 qui s'y rapporte. Substituons ces valeurs de x_2 et y_2 dans (19). Tenant compte de ce que $t_1 = t_2$, et négligeant les termes d'ordre supérieur, on obtient:

$$-\frac{1}{2} r_1 x_1^2 - 2\delta_1 y_1^3 = -\frac{1}{2}\frac{r_1^2}{r_2^2} x_1^2 - 3\delta_1 y_1^3 + 3\delta_2 y_1^3 - 2\delta_2 y_1^3,$$

ou bien, en posant de nouveau $r_1 - r_2 = r$ et $\delta_1 - \delta_2 = \delta$,

$$\frac{1}{2}\frac{r_1}{r_2} r x_1^2 + \delta y_1^3 = 0.$$

L'équation de la courbe de vaporisation est donc:

$$y_1 = -\sqrt[3]{\frac{r_1}{r_2} \cdot \frac{r}{2\delta} \cdot x_1^2}, \quad (20)$$

et pour la courbe de condensation on trouve de la même manière:

$$y_2 = -\sqrt[3]{\frac{r_2}{r_1} \cdot \frac{r}{2\delta} \cdot x_2^2}. \quad (21)$$

Comparons maintenant entr'elles les équations des courbes d'intersection (16), de vaporisation (20) et de condensation (21). Nous voyons que les deux dernières courbes présentent en M un point de rebroussement, tout comme la courbe d'intersection. Posant dans les trois équations $x_1 = x_2 = x$, il vient

$$y_1 = y\sqrt[3]{\frac{r_1}{r_2}} \text{ et } y_2 = y\sqrt[3]{\frac{r_2}{r_1}}.$$

Pour déterminer la position des champs liquide L et vapeur V, nous avons admis $r > 0$, donc $r_1 > r_2$. Il suit de là que $y_1 > y$ et $y_2 < y$. Si donc on part d'un point de l'axe X et qu'on se déplace dans une

direction parallèle à l'axe Y, on rencontre d'abord la courbe 2, c. à d. la courbe de condensation, puis la courbe d'intersection et enfin la courbe de vaporisation. Il résulte de là que les circonstances sont bien commes elles ont été représentées sur la fig. 13.

Il reste maintenant encore à examiner ce qui advient de la fig. 13 quand on donne à la pression un changement infiniment petit π. Je me contenterai toutefois de faire voir la modification de la courbe d'intersection, parce que celles des courbes de vaporisation et de condensation s'en déduisent facilement.

L'équation (14) se rapporte à une pression déterminée P; si nous considérons la pression $P + \pi$, nous pouvons écrire:

$$z_1 - z_2 = \lambda + \mu x + \nu y + \frac{1}{2} r x^2 + \frac{1}{2} \tau y^2 + \alpha x^3 + \beta x^2 y + \gamma x y^2 + \delta y^3 \quad (22)$$

Les axes admis pour cette équation ne diffèrent qu'infiniment peu des axes MX et MY de la fig. 13. De plus λ, μ, ν et τ sont infiniment petits et de l'ordre de grandeur de π. Les coefficients r, α, β, γ et δ ne diffèrent qu'infiniment peu des coefficients correspondants de l'équation (14).

Pour obtenir l'équation de la courbe d'intersection on doit poser (22) = 0. Je ne m'occuperai toutefois pas de la position de cette courbe, mais je me contenterai des considérations suivantes.

On obtient le point d'intersection de cette courbe avec l'axe Y en posant $x = 0$. Ainsi

$$\lambda + \nu y + \frac{1}{2} \tau y^2 + \delta y^3 = 0.$$

On satisfait à cette équation par une valeur de y de l'ordre $\sqrt[3]{\pi}$, savoir

$$y = -\sqrt[3]{\frac{\lambda}{\delta}}. \quad (23)$$

La direction de la tangente à la courbe d'intersection est déterminée par l'équation:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\mu + rx + 3\alpha x^2 + 2\beta xy + \gamma y^2}{\nu + \tau y + \beta x^2 + 2\gamma xy + 3\delta y^2}.$$

Si l'on tient compte que de ce que μ, ν et τ sont infiniment petits

de l'ordre π, la direction de la tangente au point déterminé par (23) est donnée par

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\gamma}{3\delta}.$$

Supposons de nouveau que r et δ soient positifs, comme c'est le cas pour la fig. 13. Dans l'équation (22) λ et π sont de signe contraire. La valeur de y déterminée par (23) a donc le même signe que π. Si l'on élève donc la pression, y devient positif; si la pression s'abaisse, y devient négatif. Par changement de pression on obtient donc des courbes d'intersection comme elles ont été représentées dans la fig. 14; la courbe 2, avec un point de rebroussement en M, est la courbe AMB de la fig. 13. On trouverait aisément quelle serait dans ce cas l'allure des courbes de condensation et de vaporisation. Si donc on part d'une pression suffisamment basse, on obtient d'abord des courbes de la forme 1, puis vient la courbe 2, et finalement on a des courbes de la forme 3. On n' observe donc pas, comme dans le cas de la fig. 9, qu'à une pression déterminée deux courbes se réunissent en *une seule*; on n'a jamais qu'*une seule* courbe qui, sous la pression où elle passe par M, présente un point de rebroussement.

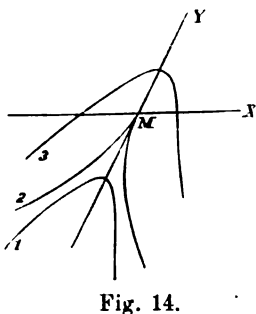


Fig. 14.

Faisons encore remarquer que ce cas de contact d'un ordre élevé a été obtenu en posant $t_1 = t_2$. Dans un système binaire ce cas ne pourra donc se présenter que pour des valeurs particulières de la température et de la pression; mais il n'exige pas que les composantes elles-mêmes aient des propriétés particulières.

F. *La distillation.*

On peut distiller un mélange de deux manières différentes. On peut notamment maintenir la pression constante pendant la distillation, mais alors on doit en général faire varier continuellement la température. Cette méthode peut être appelée *„distillation sous pression constante"*. Mais on peut aussi maintenir constante la température tout en faisant varier continuellement la pression; une obtient ainsi une *„distillation à*

température constante". Il va de soi que l'on pourrait aussi combiner les deux méthodes, puisque l'on peut faire varier simultanément la pression et la température pendant la distillation. Je me bornerai toutefois à considérer les deux premières méthodes.

Considérons d'abord la distillation à température constante. Prenons comme exemple la fig. 16, qui a été dessinée pour une température déterminée. A une pression de 60 mm. le liquide d_1 est en équilibre avec une vapeur de composition d. Cela veut dire que, quand on distille le liquide d_1 sous une pression de 60 mm., les *premières* portions qui passent ont une composition représentée par le point d. Mais, du moment que l'on enlève au liquide d_1 une vapeur de composition d, le liquide change de composition et le point d_1 se déplace dans la portion a_2AB du triangle. Cette portion est le champ liquide, de sorte que le nouveau liquide, dont la composition est donnée par d'_1, n'est plus en équilibre avec une vapeur, c.-à-d. ne bout plus. La distillation cesse donc; pour la remettre en train il est nécessaire de changer la pression, et cela dans un sens tel que la courbe de vaporisation vienne passer par d'_1. La courbe de vaporisation doit donc se déplacer vers d'_1, c.-à-d. que la pression doit diminuer; nous obtenons ainsi la règle suivante:

„*Par distillation à température constante la tension de vapeur du résidu diminue continuellement.*"

Examinons maintenant le cas où l'on distille le liquide sous pression constante. Au commencement le destillat a encore la composition d (la pression étant maintenue à 60 mm.); la composition du mélange ternaire d_1 se déplace donc de nouveau le long de la droite dd_1 et arrive en d'_1. Le mélange vient ainsi dans le champ liquide et la distillation s'arrête.

Pour la faire recommencer, on doit modifier la température de telle manière que la nouvelle courbe de vaporisation passe par d'_1. Or, si l'on se rappelle que nous avons trouvé plus haut que par élévation de température la courbe de vaporisation se déplace de manière à resserrer le champ liquide, on reconnaît aisément que

„*Par distillation sous pression constante le point d'ébullition du résidu s'élève constamment.*"

Dans les déductions précédentes nous avons supposé que le liquide et la vapeur différaient de composition. Si tel n'est pas le cas, c.-à-d. si les points d et d_1 coïncident, la distillation est toute autre. Alors la composition du résidu reste la même pendant l'opération; à tempéra-

ture constante la tension de vapeur ne change donc pas, pas plus que la température ne varie sous pression constante.

Examinons maintenant d'un peu plus près les phénomènes qui se présentent pendant la distillation. Prenons comme exemple la distillation à température constante. Dans la fig. 15, les deux courbes 1 représentent les courbes de vaporisation et de condensation pour une pression déterminée. La courbe de condensation est représentée en pointillé, comme nous l'avons fait plus haut. Par abaissement de pression, les courbes de vaporisation se déplacent et prennent successivement les positions 2, 3 et 4, pendant que les courbes de condensation correspondantes prennent les positions indiquées par les mêmes numéros. Prenons un liquide a_1. Aussi longtemps que la pression est telle que a_1 est situé dans le champ liquide, le distillation ne commence pas encore. Par diminution de la pression, on atteint un point où la distillation peut commencer. Cela a notamment lieu quand la pression est abaissée au point que la courbe de vaporisation correspondante passe par a_1. Dans la fig. 15 cette condition est remplie pour la courbe 1. A présent le liquide a_1 *peut* être en équilibre avec une vapeur a; cette vapeur ne peut toutefois pas encore se former, puisque le liquide a_1 devrait à cet effet changer quelque peu de composition. Mais diminuons encore la pression d'une très petite quantité; nous obtenons à présent une nouvelle courbe de vaporisation 2, très voisine de la courbe 1 puisque la pression n'a été modifiée que très peu. Le point a_1 est maintenant situé entre les courbes de condensation 2 et de vaporisation 2, c.-à-d. dans le champ hétérogène; le mélange a_1 se séparera donc en une vapeur et en un nouveau liquide. Pour trouver les compositions de cette vapeur et de cette solution nous allons prendre, parmi toutes les génératrices qui relient les mélanges de la courbe de vaporisation 2 avec les vapeurs avec lesquelles ils peuvent être en équilibre, donc avec des points de la courbe de condensation 2, la génératrice qui passe par le point a_1. En général cette génératrice aura une autre situation que aa_1, mais, puisque la pression n'a été modifiée qu'infiniment peu, elle ne s'en écartera que d'une très petite quantité. Sur la fig. 1 cette génératrice est représentée par ba_1b_1. Il se forme donc sous cette pression un nouveau liquide b_1 et une nouvelle

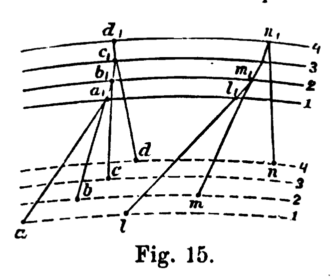


Fig. 15.

vapeur b. Comme b_1 est dans le voisinage immédiat du point a_1, la quantité de vapeur ainsi formée est excessivement petite, de sorte que la composition du résidu de la distillation ne diffère encore qu'infiniment peu de a_1.

Enlevons la vapeur b ainsi formée; il ne reste alors que le mélange b_1. Pour que ce liquide puisse former de nouveau une petite quantité de vapeur, il faut que la pression soit devenue de nouveau un peu plus basse, et les courbes de vaporisation et de condensation prennent les positions 3. Supposons que ce soit maintenant la génératrice cb_1c_1 qui passe par b_1. Nous obtenons alors une petite quantité de vapeur c, tandis que le résidu dans la cornue est représenté par c_1. Par enlèvement de cette vapeur et par une nouvelle petite diminution de pression, les courbes de vaporisation et de condensation viennent en 4, et nous obtenons une petite quantité de vapeur d et un nouveau mélange d_1.

On voit ainsi que le résidu parcourt la ligne $a_1\,b_1\,c_1\,d_1$, formée par les portions rectilignes a_1b_1, b_1c_1, c_1d_1 etc. La raison de cette discontinuité est que nous n'avons pas abaissé la pression continûment, mais que nous avons procédé par bonds, très petits il est vrai. Si l'on admet que cette diminution s'opère continûment, comme cela a réellement lieu dans une distillation où nous enlevons continuellement la vapeur, la ligne brisée $a_1b_1c_1d_1$ se transforme en une courbe continue. Dans la suite je donnerai à cette courbe le nom de „*courbe de distillation du liquide ou du résidu.*" Dans la fig. 15 la courbe $l_1m_1n_1$ est une courbe de distillation. On voit aisément, par les considérations précédentes, qu'elle est tangente en l_1 à la génératrice l_1l, en m_1 à la génératrice m_1m, en n_1 à n_1n etc. On peut donc dire en général que la tangente en un point de la courbe de distillation est la génératrice passant par ce point, c. à-d. la droite qui relie le liquide à la vapeur avec laquelle il peut être en équilibre.

Considérons à présent les figg. 16 et 17. Dans la fig. 16 ont été dessinées quelques courbes de condensation et de vaporisation. Partons d'un mélange dont la composition soit donnée par un point de la courbe de vaporisation a_3b_3. Par distillation le résidu s'éloigne du point C et parcourt la courbe de distillation passant par ce point. Supposons que ce mélange soit représenté par m_3 sur la fig. 17; dans cette figure, qui correspond à fig. 16, les courbes de condensation et de vaporisation n'ont pas été dessinées. Le point m_3 est donc un point de la courbe de

vaporisation (fig. 16) et la courbe de distillation passant par m_3 est, comme nous l'avons dit, tangente à la génératrice passant par le même point. En ce point m_3 la direction de la courbe de distillation est donc donnée par celle de cette génératrice. La courbe de distillation prend ainsi la forme $m_3 m_2 m_1$. Par distillation le résidu se modifie donc suivant cette courbe, notamment dans la direction des flèches de la fig. 17; c.-à-d. que par distillation il passe successivement par des cour-

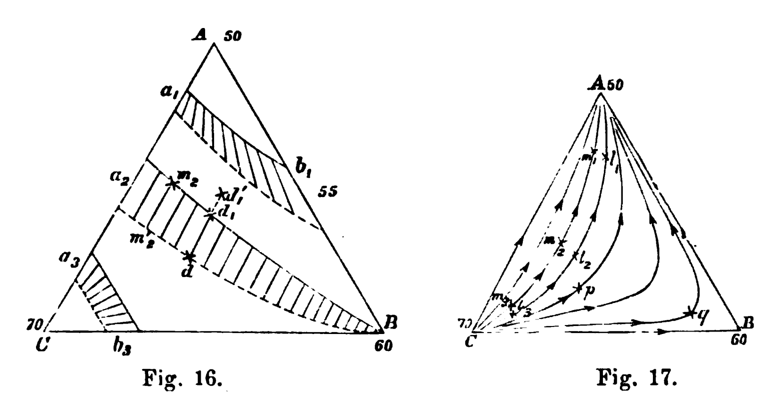


Fig. 16. Fig. 17.

bes de vaporisation de pression plus basse. Si l'on considère le point m_2 de cette courbe de distillation, placé sur la courbe de vaporisation $a_2 B$ de la fig. 16, la pression s'est abaissée à 60 mm. La composition de la vapeur qui passe à ce moment est donnée par le point m'_2 de la courbe de condensation. Au point m_2, la direction de la courbe de distillation $m_3 m_2 m_1$ est donnée par la direction de la génératrice $m_2 m'_2$, puisque cette génératrice est tangente en m_2 à la courbe de distillation.

Si l'on fait distiller un autre mélange, représenté p. ex. par le point l_3 également situé sur la courbe de vaporisation $a_3 b_3$ (fig. 16), ce mélange parcourt pendant la distillation une nouvelle courbe $l_3 l_2 l_1$. Le point l_2 est de nouveau un point de la courbe de vaporisation $a_2 B$.

L'allure de la courbe de distillation varie avec la situation du liquide que l'on distille sur la courbe de vaporisation $a_3 b_3$. Dans la fig. 17 plusieurs de ces courbes ont été dessinées et les flèches indiquent la direction dans laquelle se modifie la composition du résidu.

On voit ainsi que les allures des courbes de distillation, de condensation et de vaporisation ne sont pas indépendantes entr'elles. Par chaque point de la courbe de vaporisation $a_2 B$ (fig. 16) passe une courbe de distillation, et la génératrice de ce point est tangente à cette courbe.

Dans la fig. 17 j'ai dessiné les courbes de distillation de telle manière qu'elles ne se coupaient pas. Je vais maintenant démontrer que deux courbes de distillation ne sauraient s'entrecouper ni même se toucher. Envisageons à cet effet la fig. 18. Soit $aefb$ une courbe de vaporisation et $a_1e_1f_1b_1$ une autre à une pression infiniment peu plus basse; ces courbes sont donc très voisines. Soient e un point d'une courbe de distillation et f un point d'une autre. Pour trouver le point suivant e_1 de la première courbe nous menons une génératrice par e. Le point d'intersection e_1 de cette génératrice avec la courbe de vaporisation a_1b_1 est le point cherché. D'une façon analogue nous obtenons

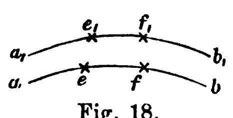


Fig. 18.

un second point f_1 de la courbe de distillation passant par f. Les deux nouveaux points e_1 et f_1 ne sauraient maintenant se confondre; les deux génératrices passant par e et f sont en effet différentes, de sorte qu'il doit en être de même des deux points d'intersection e_1 et f_1 avec la courbe de vaporisation infiniment voisine a_1b_1. Qu'une intersection de deux courbes de distillation est impossible se reconnaît d'ailleurs aisément encore par le raisonnement suivant. Au point d'intersection on aurait alors deux tangentes, ce qui reviendrait à dire que le liquide pourrait être en équilibre avec deux vapeurs de composition différente, et cela est évidemment impossible.

Voici encore une autre manière de le démontrer. Que l'on se figure deux courbes de distillation qui s'entrecoupent ou se touchent. Prenons un mélange dont la composition corresponde au point de contact ou d'intersection. Par distillation ce mélange pourrait se modifier suivant deux courbes différentes, ce qui est pourtant impossible puisque ce mélange émet une vapeur de composition bien déterminée.

Nous concluons donc:

„Les courbes de distillation ne peuvent ni s'entrecouper ni se toucher" [1]).

Il suit de là que nous pourrions donner aux courbes de distillation le nom de *„courbes infranchissables"*. Si l'on considère p. ex. dans la fig. 17 la courbe de distillation $l_3l_2l_1$, un liquide p ne pourra pas sortir par distillation de la portion $Cl_3l_2l_1AB$ du triangle et n'entrera jamais dans la portion $Cl_3l_2l_1A$.

Pendant la distillation, le résidu dans la cornue change donc de

[1]) Dans la suite je traiterai quelques cas d'exception, qui se présentent quand la masse d'une ou de deux composantes devient excessivement petite.



composition d'une manière bien déterminée, le long d'une courbe de distillation.

Si l'on a deux mélanges différents, m_3 et l_3 (fig. 17), qui commencent à bouillir sous la même pression, le résidu de l'un différera toujours du résidu de l'autre, puisque celui du mélange m_3 est toujours situé sur la courbe $m_3 m_2 m_1$ et que celui du mélange l_3 est toujours placé sur $l_3 l_2 l_1$. Nous concluons donc:

„Si deux mélanges différents commencent à bouillir sous la même pression, les résidus de ces deux mélanges seront toujours différents."

Il se peut cependant que deux mélanges différents donnent le même résidu; tels p. ex. les mélanges m_3 et m_2 qui peuvent donner tous deux comme résidu m_1. On peut donc dire que *„tous les mélanges situés sur une même courbe de distillation laissent le même résidu dans la cornue, quand on interrompt la distillation à une même pression."*

Il nous reste maintenant à répondre encore à la question: où se terminent les courbes de distillation? Prenons un mélange ternaire émettant pendant la distillation une vapeur ternaire. Si le liquide et la vapeur sont en équilibre, tous deux contiennent les trois composantes. Si l'on enlève la vapeur et qu'il se forme une nouvelle vapeur à une pression tant soit peu plus basse, chacune des composantes se partagera entre le résidu et la vapeur; le résidu contient donc toujours les trois composantes.

En continuant à opérer de cette façon, c.-à-d. produisant continuellement une nouvelle vapeur, nous voyons aisément que dans le résidu la proportion d'une des composantes peut devenir relativement très petite, il est vrai, mais que jamais une des composantes ne peut disparaître complètement du résidu. Nous concluons de là que les courbes de distillation, p. ex. $m_3 m_2 m_1$ fig. 17, dirigées du côté de A, n'atteinent ce point qu'asymptotiquement, c.-à-d. que le liquide qui se déplace sur cette courbe pendant la distillation contiendra toujours une certaine quantité des deux composantes B et C.

Sur les courbes de distillation de la fig. 17 la proportion des deux composantes B et C sera finalement très petite. Il peut toutefois se présenter des cas où une seule des composantes finit par n'être plus présente qu'en très petite quantité, de sorte que le résidu se rapproche d'un mélange binaire. Dans ce cas les courbes de distillation convergent vers un point situé sur un des côtés du triangle.

La possibilité existe encore que, dans la distillation d'un mélange

ternaire, le résidu change de telle manière que la composition de la vapeur qui se forme à chaque instant se rapproche de plus en plus de celle de ce résidu. A mesure que nous nous rapprochons de cette égalité de composition, le résidu se modifie de moins en moins et se rapproche davantage de la composition commune du liquide et de la vapeur.

Les considérations précédentes nous apprennent donc que les courbes de distillation se rapprochent asymptotiquement d'un point. Si ce point est un des sommets du triangle, je parlerai dans la suite d'un „*point de distillation simple*". Si ce point est placé sur un des côtés je le nommerai un „*point de distillation binaire*", et s'il est situé à l'intérieur du triangle je le qualifierai de „*point de distillation ternaire*".

Je vais maintenant déduire l'équation différentielle des courbes de distillation. Représentons nous qu'à chaque moment dans la distillation la vapeur qui se forme soit en équilibre avec le résidu; nous avons alors, comme nous l'avons montré plus haut, les équations:

$$\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} - y\frac{\partial\zeta}{\partial y} = \zeta_1 - x_1\frac{\partial\zeta_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial\zeta_1}{\partial y_1}, \quad \frac{\partial\zeta}{\partial x} = \frac{\partial\zeta_1}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial\zeta}{\partial y} = \frac{\partial\zeta_1}{\partial y_1};$$

d'où l'on déduit, à température constante:

$$[r_1(x_1 - x) + s_1(y_1 - y)]\,dx_1 + [s_1(x_1 - x) + t_1(y_1 - y)]\,dy_1 = V_{1\cdot0}\,dP$$

où $V_{1\cdot0} = V_1 - V + (x - x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1} + (y - y_1)\frac{\partial V_1}{\partial y_1}$, expression négative si l'indice 1 se rapporte au liquide.

En chaque point de la courbe de distillation la génératrice correspondante est tangente à cette courbe, d'où résulte que:

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{y_1 - y}{x_1 - x}.$$

Nous trouvons ainsi:

$$\frac{dx_1}{dP} = \frac{(x_1 - x)\,V_{1\cdot0}}{r_1(x_1 - x)^2 + 2s_1(x_1 - x)(y_1 - y) + t_1(y_1 - y)^2}$$

$$\frac{dy_1}{dP} = \frac{(y_1 - y)\,V_{1\cdot0}}{r_1(x_1 - x)^2 + 2s_1(x_1 - x)(y_1 - y) + t_1(y_1 - y)^2},$$

et ces équations déterminent la variation du résidu pendant la distilla-

tion. On ne doit pas perdre de vue que, la pression diminuant, dP doit être pris négativement.

On peut donner à ces équations une autre forme encore. Prenons un liquide dont la composition soit de x_1 mol. A, y_1 mol. B et $1-x_1-y_1$ mol. C, et supposons que nous ayons n fois ces quantités. La tension P et la composition — x mol. A, y mol. B et $1-x-y$ mol. C — de la vapeur, en équilibre avec ce liquide, sont maintenant complètement déterminées par les équations précédentes. Si nous distillons le liquide, n diminue évidemment et la pression P, la composition $x_1 y_1$ du liquide et celle xy de la vapeur peuvent être considérées comme des fonctions de n. Supposons que l'on ait fait passer une certaine quantité de liquide, de sorte que n a pris une autre valeur; alors le résidu a de nouveau une composition déterminée et aussi une certaine tension de vapeur. La relation peut maintenant être trouvée de la manière suivante. Soit, pour une pression $P+dP$, x_1+dx_1 mol. A, y_1+dy_1 mol. B et $1-x_1-y_1-dx_1-dy_1$ mol C la composition du liquide, et supposons que nous ayons $n+dn$ fois ces quantités; sous la pression P, nous avions n parties de composition $x_1, y_1, 1-x_1-y_1$.

La vapeur distillée se compose donc de dn parties de composition:

$$\frac{n\,dx_1+x_1dn}{dn} \text{ mol. } A, \quad \frac{n\,dy_1+y_1dn}{dn} \text{ mol. } B$$

$$\text{et } 1-\frac{n\,dx_1+x_1dn}{dn}-\frac{n\,dy_1+y_1dn}{dn} \text{ mol. } C.$$

On a par conséquent

$$x=\frac{n\,dx_1+x_1dn}{dn} \text{ et } y=\frac{n\,dy_1+y_1dn}{dn}$$

ou bien $(x-x_1)\,dn=ndx_1$ et $(y-y_1)\,dn=ndy_1$.

On déduit de là une équation déjà trouvée antérieurement:

$$\frac{dy_1}{dx_1}=\frac{y-y_1}{x-x_1}.$$

Si dans l'équation

$$[r_1(x_1-x)+s_1(y_1-y)]\,dx_1+[s_1(x_1-x)+t_1(y_1-y)]\,dy_1=V_{1\cdot0}\,dP$$

nous substituons les valeurs

$$dx_1 = \frac{x - x_1}{n} dn \text{ et } dy_1 = \frac{y - y_1}{n} dn,$$

nous obtenons la relation

$$\frac{dP}{dn} = \frac{r_1 (x_1 - x)^2 + 2 s_1 (x_1 - x)(y_1 - y) + t_1 (y_1 - y)^2}{- n V_{1 \cdot 0}}.$$

entre la variation de pression dP et la variation dn de la masse moléculaire du résidu. Aussi longtemps que $r_1 t_1 - s_1^2$ reste positif, le numérateur du second membre est également positif; il doit en être toujours ainsi, puisque nous supposons que le liquide ne se partage jamais en deux couches. Comme $V_{1 \cdot 0}$ est négatif, le dénominateur est positif. Il suit de là que $\frac{dP}{dx}$ est positif, ce qui veut dire que pendant la distillation P diminue, puisque la quantité n du résidu diminue constamment. Nous trouvons ainsi que pendant la distillation la pression diminue continuellement, résultat auquel nous étions arrivés plus haut d'autre manière.

Admettons un moment que la vapeur et le liquide aient la même composition, c.-à-d. que $x_1 = x$ et $y_1 = y$. Le numérateur du second membre, donc aussi le second membre lui-même, s'annulle alors, et nous trouvons:

$$\frac{dP}{dn} = 0.$$

Cela veut dire que si les compositions du liquide et de la vapeur ne changent pas pendant la distillation, la tension de la vapeur reste aussi la même.

Ces propriétés des courbes de distillation étant établies, nous revenons à la fig. 17. Les sommets de ce triangle représentent les trois substances pures A, B et C, bouillant à la température considérée sous des pressions respectives de 50, 60 et 70 mm. Comme les substances pures ne changent pas de composition pendant la distillation, le résidu correspondant est toujours représenté par un sommet; les substances pures n'ont donc pas des courbes, mais des points de distillation.

Les côtés du triangle représentent les systèmes binaires. Si l'on fait distiller un mélange binaire AC, le résidu se déplace suivant le côté CA, notamment vers A comme l'indique la flèche. Le résidu devient donc

de plus en plus riche en *A* et se rapproche asymptotiquement du sommet correspondant. Pour les systèmes binaires on n'a donc pas des courbes, mais des droites de distillation. Dans la fig. 17 il y a trois de ces droites, savoir les trois côtés du triangle. Les flèches indiquent la direction dans laquelle le résidu se déplace.

La fig. 17 donne donc:

1. Trois points de distillation pour les substances pures.
2. Trois droites de distillation pour les trois systèmes binaires.
3. Un faisceau de courbes de distillation pour les mélanges ternaires; ce faisceau sort du point *C* et converge vers le point *A*.

Distillons d'abord un mélange binaire qui ne contient que *A* et *C*. Supposons que sa composition soit représentée par un point dans le voisinage de *C*. Pendant la distillation il parcourt la droite de distillation *CA*, et la pression s'abaisse de 70 à 50 mm. Ajoutons maintenant à ce mélange binaire une petite quantité de la composante *B*. On obtient ainsi un mélange ternaire qui est toutefois encore situé tout près du côté *CA*. Pendant la distillation ce mélange parcourra une courbe de distillation, p. ex. $m_3 m_2 m_1$, et maintenant encore le résidu se rapproche de plus en plus de *A*.

Si l'on a un mélange binaire *CB*, le résidu se déplace de *C* vers *B*; et le résidu d'un mélange binaire *AB* se déplace de *B* vers *A*. En *A* aboutissent donc deux droites de distillation; en *C* deux de ces lignes commencent, et en *B* commence une de ces lignes, notamment *BA*, tandis qu'une autre, *CB*, y aboutit. Il va de soi qu'un résidu ne saurait passer de la droite de distillation *CB* sur *BA*, puisque le point *B* est infranchissable; on le reconnaît d'ailleurs encore en songeant qu'un liquide qui ne contient que les substances *C* et *B* ne saurait donner un résidu contenant *A*. Mais prenons un mélange binaire *CB* voisin de *C* et ajoutons-y une petite quantité de *A*, de sorte que le mélange ternaire reste tout près de *CB*. Pendant la distillation le résidu parcourt alors une courbe de distillation voisine du côté *CB*. Cependant le résidu n'aboutit pas en *B*; il est vrai qu'au commencement il s'en rapproche de plus en plus, mais dans le voisinage de ce point la courbe s'infléchit pour tendre vers *A* en restant tout près du côté *BA*. Que dans le voisinage de *B*, p. ex. en *q*, la courbe doit de nouveau s'éloigner de *B*, voilà ce que l'on reconnaît à la fig. 16. Si la pression est p. ex. descendue à 60 mm., le résidu est représenté par un point de la courbe de vaporisation $a_2 B$, voisin de *B*. Or, dans le voisinage de *B*, la direction

des génératrices est telle que le résidu ne se déplace pas vers le point B, mais s'en éloigne. Je prouverai dans la suite qu'au voisinage du point B (fig. 17) les courbes de distillation ont a peu près la forme d'une hyperbole, avec BC et BA comme asymptotes.

Considérons à présent les deux figg. 19 et 20. Dans la fig. 19 j'ai dessiné pour diverses pressions les courbes de vaporisation et de condensation (les dernières en pointillé). La fig. 20 représente dans le même cas les courbes de distillation. La plus haute pression sous laquelle un liquide peut être en équilibre avec une vapeur, c.-à-d. où la distillation

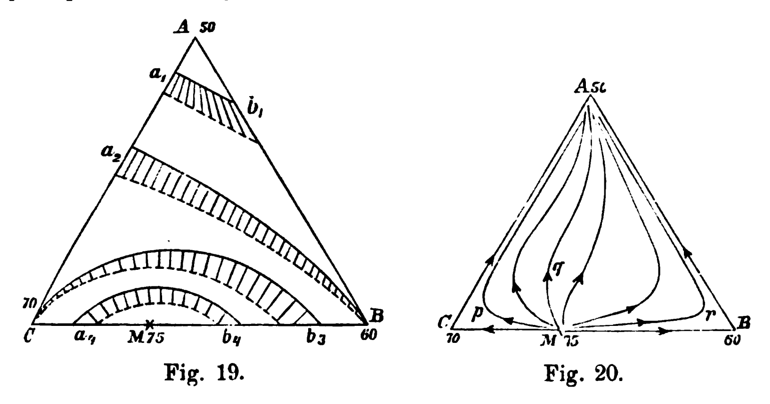


Fig. 19. Fig. 20.

peut commencer, est 75 mm. (fig. 19). Tel est le cas pour le liquide binaire M qui peut être en équilibre avec une vapeur de même composition. Par distillation de ce liquide le résidu conserve donc la même composition; en d'autres termes le point M est un point de distillation. On reconnaît aisément à la fig. 19 que, si l'on fait distiller un mélange qui ne contient que les deux composantes B et C, le résidu est tout autre suivant que le mélange est situé de l'un ou de l'autre côté de M. Si l'on distille p. ex. le liquide a_4 (fig. 19), le résidu se déplace vers C; mais si l'on distille b_4, il suit de la composition de la vapeur qui passe que le résidu doit changer de composition dans la direction de B. Pour les mélanges binaires on a donc: un point de distillation et deux droites de distillation partant de M. Dans le cas de la fig. 20 nous obtenons ainsi:

1. Pour les substances pures: trois points de distillation.

2. Pour les mélanges binaires: un point de distillation M et quatre droites de distillation.

3. Pour les mélanges ternaires: un faisceau de courbes de distilla-

tion qui, comme nous le verrons dans la suite, sortent de *M* pour converger vers *A*.

Si l'on considère dans la fig. 19 les diverses courbes de vaporisation et de condensation avec leurs génératrices, on reconnaît aisément que la tangence des génératrices aux courbes de distillation aux points correspondants des courbes de vaporisation conduit à la fig. 20. Par des considérations analogues à celles du cas précédent on constate que les courbes de distillation ne sauraient aboutir aux points *B* et *C*. Dans le voisinage des points *B* et *C* elles auront aussi une forme sensiblement hyperbolique, avec les côtés du triangle comme asymptotes. Envisageons à cet effet les courbes de vaporisation $a_2 B$ et Cb_3 de la fig. 19. Partons d'un mélange binaire ne contenant que *B* et *C*, et dont la composition soit représentée par un point dans le voisinage de *M*. Ajoutons y un peu de *A* et laissons distiller. Si le mélange est situé sur la courbe de distillation *Mp*, le résidu se meut le long de cette courbe pendant la distillation; il commence donc par devenir plus riche en *C*, puisqu'il se rapproche du sommet correspondant; mais dans le voisinage de *C* la courbe de distillation s'infléchit dans la direction de *A*. Le résidu ne contient donc plus qu'une petite quantité de la substance *B*, et par une distillation prolongée la concentration en *C* diminue également. On voit donc que le résidu se rapproche de plus en plus de la substance pure *A*. Si le mélange que l'on commence à distiller est situé sur la courbe de distillation *Mr*, le résidu se déplace le long de cette courbe. Aussi longtemps qu'il se rapproche de *r*, il se concentre en *B*, mais ensuite c'est la concentration en *A* qui augmente.

Le fait que dans les deux cas précédents les chemins parcourus par le résidu sont tout à fait différents, bien que la composition des deux mélanges dont nous partons soit à peu près la même, ne doit pas nous étonner puisqu'il en est de même pour des mélanges binaires. Que l'on prenne par exemple deux mélanges binaires très peu différents, tous deux dans le voisinage de *M*, mais l'un sur la portion *CM*, l'autre sur la portion *BM* de la droite *BC*; le résidu du premier mélange se déplace vers *C*, celui du second vers *B*.

Je reviendrai d'ailleurs dans la suite sur l'allure des courbes de distillation au voisinage du point *M*.

Occupons-nous à présent des deux figg. 21 et 22. Dans la fig. 21 les courbes de vaporisation et de condensation ont une toute autre allure

que dans la fig. 19. Il suit de là que l'allure des courbes de distillation doit être également tout à fait différente, ainsi que le montre du reste la fig. 22. Dans cette dernière figure on a:

1. Pour les substances pures: trois points de distillation.

2. Pour les mélanges binaires: un point de distillation *M* et quatre droites de distillation.

3. Pour les mélanges ternaires: deux faisceaux de courbes de distillation, émergeant tous deux de *A*, mais convergeant l'un vers *C*, l'autre vers *B*.

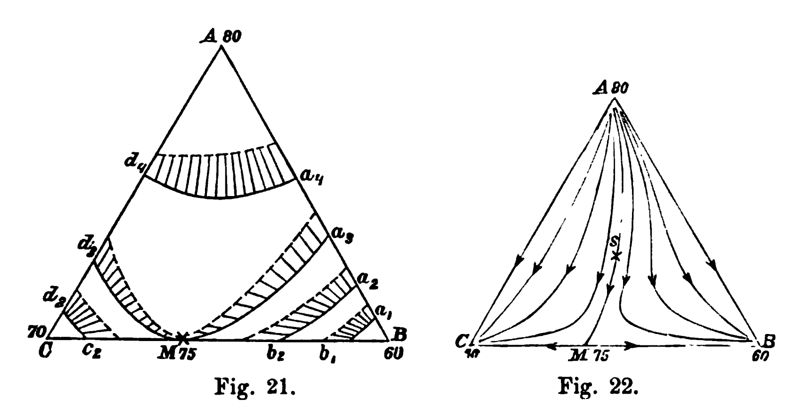


Fig. 21. Fig. 22.

Parmi toutes ces courbes de distillation qui sortent de *A*, il y en a une, savoir *AsM*, qui passe de *A* en *M*. Cette courbe partage le triangle en deux portions: *ACMs* et *ABMs*. Elle est la limite entre les deux faisceaux de courbes de distillation, car toute courbe située à la droite de *AsM* se dirige vers *B*, tandis que celles à la gauche de *AsM* se dirigent vers *C*.

Dans le cas de la fig. 20 tout mélange ternaire donnait par distillation un résidu qui tendait vers *A*; il en est tout autrement dans le cas de la fig. 22, où le résidu se rapproche de *B*, de *C* ou de *M*. Considérons p. ex. un mélange situé dans la région *ACMs*; toutes les courbes de cette région se dirigent vers *C*. Le résidu de la distillation se rapproche donc de plus en plus de la substance pure *C*, pendant que la tension s'abaisse jusqu'à 70 mm.

Mais, si on distille un liquide de la portion *AsMB*, le résidu se rapproche de la substance pure *B*, pendant que la pression s'abaisse jusqu'à 60 mm. Enfin, si l'on part d'un liquide situé sur la limite *AsM* des deux faisceaux, le résidu se déplace le long de cette ligne en allant

vers le point de distillation M, et la tension de vapeur diminue jusqu'à 75 mm.

Dans le voisinage du point M la courbe de distillation AsM devient une droite, tandis que les autres courbes y ont une forme sensiblement hyperbolique. J'y reviendrai tantôt.

Considérons encore les figg. 23 et 24. Dans la fig. 23 nous avons affaire à un mélange ternaire M et trois mélanges binaires M_1, M_2, M_3 à tension de vapeur minima. De l'allure des courbes de vaporisation et de condensation sur la fig. 23 on déduit l'allure des courbes de distillation, représentées fig. 24. On y trouve:

1. Pour les substances pures: trois points de distillation.

2. Pour les mélanges binaires: trois points de distillation et six droites de distillation.

3. Pour les mélanges ternaires: un point de distillation et trois faisceaux de courbes de distillation.

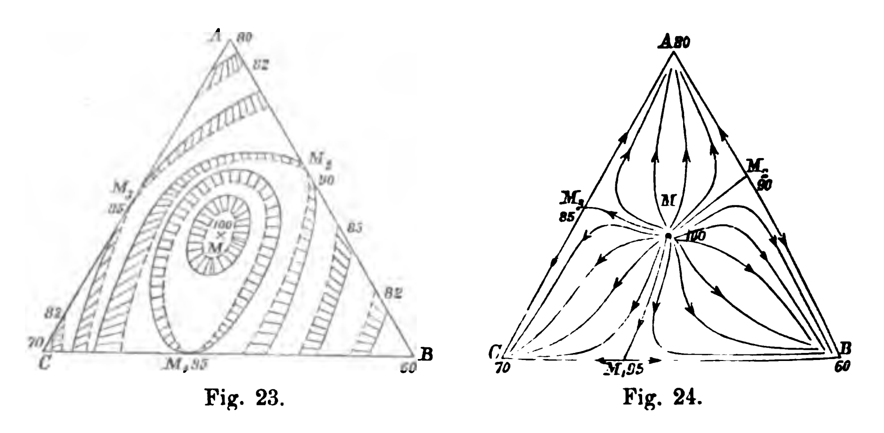


Fig. 23. Fig. 24.

Les trois faisceaux rayonnent de M et convergent respectivement vers A, B et C. Ils sont séparés par trois courbes de distillation MM_1, MM_2, MM_3, allant du point de distillation ternaire M vers les trois points binaires M_1, M_2 et M_3.

Le résultat de la distillation dépend de la composition initiale du mélange ternaire. Prenons d'abord un liquide dont la composition soit M: sa composition ne change pas pendant la distillation et sa tension de vapeur reste 100 mm. Le destillat et le résidu conservent la même composition, et l'on pourra faire passer tout le mélange sans que la

composition se modifie. Le destillat et le résidu sont donc continuellement représentés par le point de distillation M.

Distillons maintenant un mélange de la courbe MM_1; le résidu se déplace le long de cette courbe en allant vers M_1; la composition du résidu se rapproche donc de plus en plus de celle du mélange binaire M_1, et la tension s'abaisse à 95 mm.

En distillant des mélanges des courbes MM_2 et MM_3, le résidu tend vers les mélanges binaires M_2 ou M_3.

Prenons à présent un mélange situé dans la région MM_1BM_2, c.-à-d. dans la région limitée par les deux droites de distillation M_1B et M_2B et les deux courbes de distillation MM_1 et MM_2. Le résidu de la distillation d'un pareil mélange se rapproche de la substance pure B, pendant que la tension de vapeur diminue jusqu'à 60 mm. Si l'on part d'un mélange situé dans la portion MM_2AM_3 ou MM_3CM_1, le résidu tend vers A dans le premier cas et vers C dans l'autre.

Le sort du résidu dans la cornue dépend donc de la composition initiale du mélange que l'on distille. Ce résidu peut se rapprocher ou bien d'une des trois composantes pures, ou bien d'un des trois mélanges binaires M_1, M_2 ou M_3. Dans le cas que nous considérons il existe un mélange ternaire M et deux mélanges binaires M_1, M_2 et M_3 qui se comportent comme des substances pures pendant la distillation: non seulement la pression reste constante, mais encore la composition du résidu, de sorte qu'il est impossible de séparer un tel mélange en ses éléments constitutifs. Cela ne veut pas dire qu'il soit impossible d'effectuer la séparation de ces mélanges; nous ne devons en effet pas perdre de vue que la distillation s'opère toujours à température constante, de sorte que la fig. 24 ne se rapporte qu'à une température déterminée. Si l'on modifie quelque peu cette température (ou, ce qui revient au même, en modifiant quelque peu la pression si l'on opère sous pression constante), les quatre points M, M_1, M_2 et M_3 changent quelque peu de position; les trois derniers restent toutefois sur les côtés du triangle. Dans ces nouvelles conditions les quatre mélanges, primitivement inséparables, sont situés sur des courbes ou des droites de distillation, et alors destillat et résidu deviennent différents.

On reconnaît d'ailleurs aisément que la direction dans laquelle se modifie la composition du résidu de la distillation peut être tout à fait différente suivant que l'on élève ou que l'on abaisse un peu

la température. Prenons p. ex. un mélange ternaire dans la région CM_1MM_3, mais tout près de la courbe de distillation MM_1. Pendant la distillation il se déplace le long d'une courbe qui est d'abord très voisine de MM_1, et qui, dans le voisinage du point M_1, s'infléchit subitement vers C. Le résidu commence donc par se rapprocher du mélange binaire M_1 pour tendre finalement vers la substance pure C. Si l'on modifie maintenant légèrement la température, M et M_1 subissent un léger déplacement, il en sera donc de même de la courbe de distillation MM_1 et le mélange ternaire tout en restant dans le voisinage immédiat de cette courbe, pourra entrer dans la région MM_1BM_2; dans ces nouvelles conditions le résidu commence encore par se rapprocher du mélange M_1 (légèrement différent de ce qu'il était à la température précédente) pour tendre ensuite vers la substance pure B. On voit aussi que le sort d'un mélange très voisin de M peut être considérablement influencé par de faibles variations de température, puisque le mélange peut passer par là d'une des trois régions du triangle dans une autre.

Dans toutes les considérations précédentes, relatives aux figg. 19, 20, 21 et 22, les points de distillation binaires et ternaires se rapportaient à des mélanges à tension de vapeur maxima. Nous pourrions encore examiner les cas où ces mélanges ont une tension de vapeur minima, et même il se pourrait que dans un des trois systèmes binaires se présente un maximum, dans un autre un minimum de tension de vapeur, etc. Je désire examiner de près un dernier cas encore, notamment celui où, dans la fig. 23, les nombres sont modifiés de façon à donner en M, M_1, M_2, M_3 des minima de tension de vapeur. Dans ces conditions les positions des courbes de condensation et de vaporisation ne sont plus les mêmes que dans la fig. 23; pour plus de simplicité nous admettrons qu'elles sont interverties, de sorte qu'à présent ce sont les lignes pointillées qui représentent les courbes de vaporisation. Cherchant de nouveau la position des génératrices de la surface réglée, donc les droites qui relient les points d'une des courbes aux points correspondants de l'autre, c.-à-d. les phases liquide et vapeur coexistantes, on reconnaît que les courbes de distillation présentent la même allure que dans la fig. 24, avec cette différence que les flèches doivent être dessinées dans l'autre sens. Nous voyons ainsi que le résidu ne s'écarte pas du point M, comme dans le cas précédent, mais s'en rapproche au contraire. Tous les mélanges ternaires donnent donc par distillation un résidu

qui se déplace vers M, en même temps que la pression tend vers le minimum accusé par ce point. Le triangle peut de nouveau être décomposé en trois champs, séparés par les courbes de distillation MM_1, MM_2 et MM_3. Mais, dans quelque region que le mélange soit placé, le résidu se rapproche toujours du même mélange M; la composition du destillat dépend néanmoins de la situation du mélange, circonstance sur laquelle je reviendrai plus loin.

Dans tous les cas précédents je n'ai parlé que d'une distillation à température constante. Nous aurions à examiner à présent la distillation sous pression constante. Mais comme les phénomènes sont en tous points analogues aux précédents je crois pouvoir abandonner cet examen au lecteur. Je me contenterai de faire une seule remarque. Nous venons de voir que le sort du résidu de la distillation à température constante peut varier notablement avec la température à laquelle cette distillation s'opère. On trouve de même qu'en opérant sous pression constante la grandeur de la pression a une grande influence sur la marche de la distillation.

Ainsi, la composition du résidu pourra varier de toute autre manière suivant que l'on opère à la pression ordinaire de l'atmosphère ou à basse pression.

Dans une distillation ce n'est pas seulement le résidu qu'il est important de connaître; la variation du destillat est aussi intéressante. Considérons maintenant les courbes de distillation de ce destillat. Nous avons à ce propos à répondre à deux questions: d'abord, quelle est la composition de la vapeur qui passe à chaque instant, et ensuite, quelle est la composition du destillat?

Revenons à la fig. 15. La courbe $l_1m_1n_1$ est une portion de courbe de distillation, et le résidu parcourt cette courbe de l_1 vers n_1. Si la composition du résidu est donnée par l_1, la vapeur passant à ce moment est représentée par l. De même, le résidu étant arrivé en m_1, la vapeur a momentanément la composition m, et quand le résidu est en n_1 la vapeur est en n. A chaque point de la courbe de distillation du résidu correspond donc un point de la courbe lmn (fig. 15). Pour trouver ce point, p. ex. celui qui correspond à m_1, nous devons considérer la courbe de vaporisation passant par m_1, trouver la courbe de condensation qui y correspond, et chercher sur cette dernière le point m, correspondant à m_1.

Appelons lmn la courbe de distillation de la vapeur; nous voyons qu'à chaque courbe de distillation du résidu en correspond une pour la vapeur, et ces courbes sont conjuguées.

Considérons la fig. 25, où R et S sont deux points de distillation reliés par les courbes de distillation de résidu. Soit $Ra_1b_1c_1S$ une de ces courbes que le résidu parcourt dans la direction des flèches, donc de R vers S. Comme nous avons trouvé, d'après la fig. 15, que les droites ll_1, mm_1 et nn_1 sont tangentes en l_1, m_1 et n_1 à la courbe de distillation du résidu, nous voyons que la courbe de distillation de la vapeur doit être située du côté convexe de la courbe du résidu. Sur la fig. 25 la courbe de la vapeur a été représentée par la ligne pointillée $RabcS$.

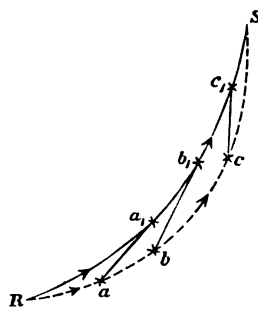


Fig. 25.

Pour obtenir sur les deux courbes des points correspondants, c.-à-d. trouver quelle est à chaque instant la composition de la vapeur qui distille, nous opérons de la manière suivante, basée sur la fig. 15. En un point de la courbe de distillation du résidu on mène la tangente et on détermine son point d'intersection avec la courbe de distillation de la vapeur. On obtient ainsi les tangentes aa_1, bb_1, cc_1 etc. (fig. 25), et les points a et a_1, b et b_1 etc. sont conjugués.

Distillons à présent un mélange représenté par a_1. Au moment où la distillation commence, la vapeur qui passe a une composition représentée par a. Pendant la distillation le résidu se déplace le long de la courbe $a_1 b_1 c_1 S$, et la vapeur est donnée successivement par des points de $a b c S$. Quand le résidu est arrivé p. ex. en b_1, il distille à cet instant une vapeur de composition b. A mesure que le résidu se rapproche davantage du point S, la vapeur se rapproche en général de plus en plus de ce point; et quand on fait distiller le mélange S lui-même, la vapeur a la même composition que S à tout instant. On voit ainsi que la courbe de distillation de la vapeur doit également s'étendre entre les deux points R et S.

Si l'on considère les courbes de vaporisation et de condensation dans le voisinage immédiat d'un point de distillation, on remarque que tout près des points R et S deux points correspondants des courbes de distillation de la vapeur et du résidu sont très voisins l'un de l'autre. Il

doit en être de même quand les deux courbes viennent tout près d'un point de distillation sans y aboutir, comme c'est le cas près du point B dans la fig. 17, près de B et C dans la fig. 20, près de M dans fig. 22, etc. Cela veut dire que dans ces conditions les compositions de la vapeur et du résidu ne diffèrent que fort peu, d'où résulte encore que dans cette portion de la courbe le résidu ne se déplace que très lentement.

Il suit des considérations précédentes que la courbe de distillation du résidu et celle de la vapeur ont des significations tout à fait différentes. La courbe de distillation du résidu nous apprend notamment quelle est à chaque instant la composition du résidu, tandis que celle de la vapeur nous fait connaître la composition momentanée de la vapeur qui passe, mais non celle du destillat.

Pour trouver la composition du destillat nous prenons un mélange a_1 et nous le faisons distiller jusqu'à ce que le résidu dans la cornue soit arrivé p. ex. en b_1. Au premier moment il passe une vapeur a, ensuite passent des vapeurs de ab, et finalement une vapeur b. Le destillat se compose donc d'un liquide formé par les vapeurs de la courbe ab. Il est donc situé dans le segment formé par la courbe et la corde ab.

Comme on peut régénérer le mélange a_1 en mélangeant le résidu et le destillat, il faut que le destillat soit situé sur la droite a_1b_1. On reconnaît aisément que cette droite doit couper le segment ab, puisque aa_1 et bb_1 sont tangents en a_1 et b_1 à la courbe Ra_1b_1S. Si l'on pousse plus loin la distillation jusqu'à ce que le résidu soit arrivé en c_1, il faut que le destillat soit situé sur la droite c_1a_1 et dans le segment ac. Dans le cas où l'on a fait passer tout le mélange, le destillat a évidemment la composition de a_1, et l'on reconnaît que la composition du destillat est donnée à chaque instant par un point d'une courbe qui s'étend entre a et a_1. Cette courbe je la nommerai dans la suite la courbe de distillation du destillat.

Nous avons ainsi trois courbes de distillation, savoir: celle du résidu, celle de la vapeur et celle du destillat. A chaque courbe de distillation du résidu n'en correspond qu'*une seule* pour la vapeur, mais il y en a une infinité pour le destillat. Car, si l'on commence la distillation avec un mélange a_1, la courbe de distillation sera aa_1; mais, si l'on part d'un mélange b_1, la courbe de distillation sera b_1b, et si l'on commence en c_1, on obtient une courbe cc_1. On voit ainsi qu'entre deux points conjugués

quelconques des courbes de distillation RS s'étend une courbe de distillation du destillat.

Dans la fig. 25 la courbe de distillation du résidu tourne sa convexité toujours du même côté; il peut cependant arriver qu'il existe un point d'inflexion, comme c'est le cas dans plusieurs des figures précédentes. Les conditions sont par là quelque peu modifiées, mais le lecteur pourra aisément trouver lui-même ce qui doit être changé dans ce que nous venons de dire.

Après ces développements généraux relatifs aux trois courbes de distillation, nous revenons aux figures précédentes pour nous demander non seulement dans quel sens le résidu change de composition, mais encore quelle est la composition du destillat.

Considérons d'abord le cas de la fig. 17. Partons d'un mélange ternaire l_2 et faisons le distiller. Si nous interrompons la distillation au moment où le résidu est arrivé en l_1, la composition du destillat est représentée par un point de la droite $l_1 l_2$, évidemment placé de côtés différents de l_1 et l_2. Ce destillat est donc situé sur une nouvelle courbe de distillation d'un résidu, plus rapprochée du côté BC, p. ex. sur la courbe CpA. En fractionnant ce destillat, le résidu se déplace le long de la courbe CpA en se rapprochant de A, tandis que le nouveau destillat est situé sur une nouvelle courbe de résidu encore plus rapprochée de BC. En répétant indéfiniment le fractionnement et réunissant chaque fois les destillats et les résidus, on obtient finalement un résidu qui se rapproche de la substance pure A, tandis que le destillat entier est donné par un point très voisin de BC. En fractionnant ce destillat, le résidu se déplace suivant la courbe de distillation, très voisine de BC, et par une distillation fractionnée indéfiniment répétée on obtient deux fractions qui se rapprochent des substances pures B et C, et encore une petite quantité d'un mélange qui se rapproche de la substance pure A. On voit donc que dans ce cas on obtient comme résultat de la distillation fractionnée les trois substances pures A, B et C.

Je ne m'engagerai pas dans de plus longs développements; le lecteur pourra appliquer lui-même ces raisonnements aux figg. 20, 21 et 24; il devra toutefois faire attention à l'allure des courbes de distillation du résidu et de la vapeur, surtout au voisinage des points de distillation, p. ex. B (fig. 17), B et C (fig. 20), M (fig. 22), M_1, M_2 et M_3 (fig. 24).

G. *Etats d'équilibre où la concentration d'une ou de deux des composantes devient très petite.*

Dans ce qui précède nous avons examiné quelle est en général l'allure des courbes de vaporisation, de condensation et de distillation. Nous allons à présent examiner cette allure de plus près dans le voisinage d'un côté ou d'un sommet du triangle, c.-à-d. quand une ou deux des composantes n'entrent dans le mélange ternaire qu'en minime quantité.

M. le Prof. H. A. Lorentz s'est occupé de ces cas, et ce sont quelques-uns des résultats de ses recherches à ce sujet que je communique dans la suite. Ainsi que je l'ai déjà fait voir à une autre occasion [1]), on peut trouver une expression pour la valeur du potentiel thermodynamique ζ d'un mélange. Pour y arriver je me servirai de l'équation d'état de van der Waals:

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT,$$

où a et b sont des fonctions de x et y.

Nous avons

$$\zeta = RT[f + x\log x + y\log y + (1-x-y)\log(1-x-y)], \quad (24)$$

où f est une fonction déterminée des variables T, P, x et y.

Pour $x=0$, $\frac{\partial\zeta}{\partial x}$ devient infiniment grand, et il en est de même de $\frac{\partial\zeta}{\partial y}$ pour $y=0$. Si donc la proportion d'une ou de deux composantes dans un mélange devient très petite, il y a dans les formules précédentes quelques dérivées qui deviennent infiniment grandes.

Supposons d'abord qu'une seule des composantes soit présente en très petite quantité, p. ex. y. Comme pour $y=0$ les dérivées des termes $x\log x$ et $(1-x-y)\log(1-x-y)$ restent finies, nous écrirons pour ζ:

$$\zeta = RT[X + y\log y], \quad (25)$$

où X contient aussi les termes $x\log x$ et $(1-x-y)\log(1-x-y)$.

Nous avons précédemment construit au-dessus du triangle la surface ζ;

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 25, 327, 1898. Ces *Archives*, (2), 2, 168, 1899.

nous allons à présent construire d'autres surfaces encore, p. ex. celle ayant comme ordonnées les valeurs de RTX. Dans la suite je donnerai à cette surface le nom de *„surface auxiliaire"*.

Comme X contient les termes $x \log x$ et $(1-x-y) \log (1-x-y)$, cette surface auxiliaire est tangente aux surfaces limites $x=0$, c.-à-d. AC (fig. 26), et $x+y=1$, c. à d. BC. Cette surface auxiliaire *ne* touche toutefois *pas* la surface limite AB $(y=0)$ mais la coupe. On peut d'ailleurs se représenter que cette surface auxiliaire soit prolongée de l'autre côté de AB, c. à d. en dehors du triangle. Si l'on remplace notamment, dans l'expression de X, a et b par les fonctions connues de x et y, on pourra encore déterminer X pour des points voisins de AB mais extérieurs au triangle. Chaque fois que cela sera nécessaire nous imaginerons dans la suite que la surface auxiliaire soit prolongée à travers la surface limite $y=0$.

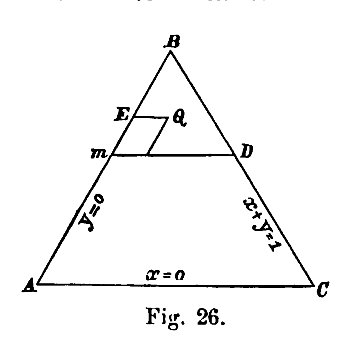


Fig. 26.

Il résulte de l'équation (25) que

$$\frac{\partial \zeta}{\partial P} = RT \frac{\partial X}{\partial P} \text{ ou bien } \frac{\partial X}{\partial P} = \frac{V}{RT}.$$

Si l'on élève donc la pression en maintenant constante la température, tous les points de la surface auxiliaire s'élèvent, tout à fait comme chez la surface ζ, et avec la même vitesse que chez cette dernière surface. Cette circonstance se reconnaît d'ailleurs encore en observant que la différence des ordonnées des deux surfaces est exprimée par $RTy \log y$, expression indépendante de P.

Si la surface ζ est constituée par deux manteaux (nous n'envisageons pas le troisième, savoir le manteau labile), il en est de même de la surface auxiliaire. Prenons un mélange déterminé xy à l'état liquide et à l'état de vapeur. On a alors deux valeurs pour ζ et aussi deux valeurs pour RTX; la différence entre ces valeurs de ζ et RTX est $RTy \log y$, c.-à-d. la même pour les deux phases.

En chaque point du triangle la distance entre les manteaux de la surface auxiliaire est donc la même que la distance entre les deux manteaux de la surface ζ. Si les deux manteaux de la surface ζ se coupent, il doit en être de même des deux manteaux de la surface auxiliaire

et les projections sur le plan du triangle des courbes d'intersection des deux surfaces se confondent. Si on veut donc examiner la projection de la courbe d'intersection des deux manteaux de la surface ζ, on peut remplacer ces manteaux, qui sont tangents au plan limite AB, par les manteaux de la surface auxiliaire qui coupe ce plan limite.

Nous avons vu précédemment que les conditions d'équilibre entre les deux phases contiennent les expressions $\frac{\partial\zeta}{\partial x}$, $\frac{\partial\zeta}{\partial y}$ et $\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} - y\frac{\partial\zeta}{\partial y}$. L'équation (25) nous donne:

$$\begin{gathered}\frac{\partial\zeta}{\partial x} = RT\frac{\partial X}{\partial x}, \quad \frac{\partial\zeta}{\partial y} = RT\left[\frac{\partial X}{\partial y} + 1 + log\, y\right],\\ \zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} - y\frac{\partial\zeta}{\partial y} = RT\left[X - x\frac{\partial X}{\partial x} - y\frac{\partial X}{\partial y} - y\right].\end{gathered} \tag{26}$$

Prenons le cas où, à la température T (que nous supposerons toujours constante dans la suite) et sous une pression P_0, un liquide peut être en équilibre avec une vapeur de même composition. Admettons en outre que ce liquide, donc aussi sa vapeur, ne contienne que les composantes A et B et soit représenté p. ex. par le point m (fig. 26). Soit $x = x_0$, $y = 0$ la composition de ces phases. Les conditions d'équilibre sont alors que $\frac{\partial\zeta}{\partial x}$ et $\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x}$ (donc aussi ζ) doivent être les mêmes pour les deux phases. Pour simplifier j'admettrai dans la suite la notation suivante. L'indice 1 servira à représenter le liquide, l'indice 2 la vapeur. Les valeurs que prennent les dérivées de la fonction X pour la pression P_0 et pour $x = x_0$ et $y = 0$ (c. à d. au point m de la fig. 26) seront représentées en plaçant entre parenthèses les variables par rapport auxquelles s'effectue la différentiation; ces variables seront affectées d'un indice exprimant le nombre de ces différentiations, tandis que l'indice extérieur aux parenthèses représentera la phase dont il est question. Nous admettrons donc p. ex.:

$$(x_2 y)_1 = \left(\frac{\partial^3 X}{\partial x^2 \partial y}\right)_1 \text{ pour } p = p_0,\ x = x_0,\ y = 0,$$

$$(P)_2 = \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_2 \text{ ou bien } \frac{V_2}{RT},$$

$$(xy_2 P)_1 = \left(\frac{\partial^4 X}{\partial x\, \partial y^2\, \partial P}\right)_1 \text{ etc.}$$

L'équilibre entre le liquide binaire et la vapeur de même composition est donc donné par:

$$X_1 = X_2 \quad \text{et} \quad (x)_1 = (x)_2$$

de sorte que l'on a aussi

$$X_1 - x_0 (x)_1 = X_2 - x_0 (x)_2, \qquad (27)$$

Considérons à présent une pression $P = P_0 + \pi$ qui ne diffère qu'infiniment peu de P_0, et demandons nous quels états d'équilibre sont alors possibles entre le liquide et sa vapeur. Nous représenterons la composition du liquide par

$$x_1 = x_0 + \xi_1 \quad \text{et} \quad y_1 = \eta_1,$$

et celle de la vapeur par:

$$x_2 = x_0 + \xi_2 \quad \text{et} \quad y_2 = \eta_2.$$

Prenons la condition d'équilibre

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_2.$$

En vertu des équations (26) nous pouvons l'écrire sous la forme:

$$RT\left[\frac{\partial X}{\partial y} + 1 + \log y\right]_1 = RT\left[\frac{\partial X}{\partial y} + 1 + \log y\right]_2,$$

ou bien:

$$\log \frac{y_2}{y_1} = \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_1 - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_2. \qquad (28)$$

Dans cette équation nous devons prendre:

$$P = P_0 + \pi, \; x_1 = x_0 + \xi_1, \; y_1 = \eta_1, \; x_2 = x_0 + \xi_2 \text{ et } y_2 = \eta_2.$$

Si π, ξ_1, ξ_2, η_1 et η_2 tendent vers zéro, le second membre de l'équation (28) se rapproche de $(y)_1 - (y)_2$, de sorte que pour des valeurs très petites de η_1 et η_2 on peut poser:

$$\log \frac{\eta_2}{\eta_1} = (y)_1 - (y)_2, \qquad (29)$$

ou bien

$$\eta_2 = K\eta_1, \text{ où } K = e^{(y)_1 - (y)_2}. \qquad (30)$$

La valeur de K est toujours positive, mais elle peut tout aussi bien être supérieure qu'inférieure à l'unité.

Si l'on veut obtenir une équation plus précise que (30), on doit développer en série le second membre de (28). On obtient alors une équation de la forme:

$$\eta_2 = (K + K_1\pi + K_2\xi_1 + K_3\xi_2 + K_4\eta_1 + K_5\eta_2 + \ldots.)\,\eta_1. \quad (31)$$

Considérons à présent la condition

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_2, \text{ ou, en vertu de (26): } \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_2.$$

Le premier membre doit être calculé pour $P = P_0 + \pi$, $x_1 = x_0 + \xi_1$ et $y_1 = \eta_1$. On obtient ainsi:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_1 = (x)_1 + (xP)_1\,\pi + (x_2)_1\,\xi_1 + (xy)_1\,\eta_1 + {}^1/_2(x_3)_1\,\xi_1{}^2 + \ldots.$$

Développant encore en série le second membre, nous obtenons:

$$(xP)_1\,\pi + (x_2)_1\xi_1 + (xy)_1\,\eta_1 + {}^1/_2(x_3)_1\,\xi_1{}^2 + \ldots =$$
$$= (xP)_2\,\pi + (x_2)_2\,\xi_2 + (xy)_2\,\eta_2 + {}^1/_2(x_3)_2\,\xi_2{}^2 + \ldots \quad (32)$$

La dernière condition d'équilibre, savoir:

$$\left(\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} - y\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\zeta - y\frac{\partial\zeta}{\partial x} - y\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_2,$$

devient en vertu de (26):

$$\left(X - x\frac{\partial X}{\partial x} - y\frac{\partial X}{\partial y}\right)_1 - y_1 = \left(X - x\frac{\partial X}{\partial x} - y\frac{\partial X}{\partial y}\right)_2 - y_2.$$

Nous développerons en série les expressions entre parenthèses, en tenant compte des égalités suivantes:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(X - x\frac{\partial X}{\partial x} - y\frac{\partial X}{\partial y}\right) = -x\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - y\frac{\partial^2 X}{\partial x\,\partial y},$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(X - x\frac{\partial X}{\partial x} - y\frac{\partial X}{\partial y}\right) = -x\frac{\partial^2 X}{\partial x\,\partial y} - y\frac{\partial^2 X}{\partial y^2},$$

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(X - x\frac{\partial X}{\partial x} - y\frac{\partial X}{\partial y}\right) = \frac{\partial X}{\partial P} - x\frac{\partial^2 X}{\partial x\,\partial P} - y\frac{\partial^2 X}{\partial y\,\partial P},$$

$$\frac{\partial}{\partial x^2}\left(X - x\frac{\partial X}{\partial x} - y\frac{\partial X}{\partial y}\right) = -\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - x\frac{\partial^3 X}{\partial x^3} - y\frac{\partial^3 X}{\partial x^2\,\partial y}.$$

Dans ces équations on doit poser $x = x_0$ et $y = 0$. Tous les termes qui contiennent le facteur y disparaissent ainsi, puisque pour $y = 0$ toutes les dérivées sont finies.

Comme nous avons en outre, d'après l'équation (27):

$$X_1 - x_0(x)_1 = X_2 - x_0(x)_2,$$

nous obtenons:

$$[(P)_1 - x_0 (Px)_1]\,\pi - x_0 (x_2)_1 \xi_1 - x_0 (xy)_1 \eta_1 - \eta_1 - {}^1/_2 [(x_2)_1 + \\ + x_0 (x_3)_1] \xi_1{}^2 = [(P)_2 - x_0 (Px)_2]\,\pi - x_0 (x_2)_2 \xi_2 - x_0 (xy)_2 \eta_2 - \eta_2 - \\ - {}^1/_2 [(x_2)_2 + x_0 (x_3)_2] \xi_2{}^2.$$

Ajoutant enfin à cette équation l'équation (32), après l'avoir multipliée par x_0, nous trouvons

$$(P)_1 \pi - \eta_1 - {}^1/_2 (x_2)_1 \xi_1{}^2 = (P)_2 \pi - \eta_2 - {}^1/_2 (x_2)_2 \xi_2{}^2. \qquad (33)$$

Dans les équations (30), (32) et (33) entrent les grandeurs π, ξ_1, ξ_2, η_1 et η_2. Eliminant ξ_2 et η_2, nous obtenons une équation où n'entrent que π, ξ_1 et η_1, c. à d. l'équation de la courbe de vaporisation. Multipliant l'équation (33) par $(x_3)_2$ et (32) par $(x_2)_2$, le terme $\xi_2{}^2$ disparaît par addition et il nous reste:

$$(x_2)_2{}^2 \xi_2 = [(Px)_1 (x_2)_2 + (P)_1 (x_3)_2 - (Px)_2 (x_2)_2 - (P)_2 (x_3)_2]\,\pi \\ + (x_2)_1 (x_2)_2 \xi_1 + [(xy)_1 (x_2)_2 - (x_3)_2] \eta_1 - [(xy)_2 (x_2)_2 \\ - (x_3)_2] \eta_2 + {}^1/_2 [(x_3)_1 (x_2)_2 - (x_2)_1 (x_3)_2] \xi_1{}^2. \qquad (34)$$

Dans l'équation (33) nous substituerons à présent la valeur de ξ_2 tirée de (34) et celle de η_2 tirée de (30). Songeant que η_1 et η_2 sont de l'ordre π_1, mais que ξ_1 et ξ_2 peuvent être de l'ordre $\sqrt{\pi}$, il suffit d'écrire pour la valeur de ξ_2 tirée de (34):

$$\xi_2 = \frac{(x_2)_1}{(x_2)_2} \xi_1,$$

si l'on néglige du moins après substitution tous les termes de degré supérieur à π.

On obtient ainsi:

$$(P_1)\pi - \eta_1 - {}^1/_2 (x_2)_1 \xi_1{}^2 = (P_2)\pi - K\eta_1 - {}^1/_2 \frac{(x_2)_1{}^2}{(x_2)_2} \xi_1{}^2,$$

ou bien

$$(K-1)\eta_1 = [(P)_2 - (P)_1]\pi + {}^1/_2 (x_2)_1 \left[1 - \frac{(x_2)_1}{(x_2)_2}\right] \xi_1{}^2. \quad (35)$$

Pour l'équation de la courbe de condensation on trouve, d'une manière analogue:

$$\left(1 - \frac{1}{K}\right)\eta_2 = [(P)_2 - (P)_1]\pi + {}^1/_2 (x_2)_2 \left[\frac{(x_2)_2}{(x_2)_1} - 1\right] \xi_2{}^2. \quad (36)$$

Il va de soi que les équations (35) et (36) ne déterminent l'allure des courbes de vaporisation et de condensation que sur une petite étendue, dans le voisinage immédiat du point m de la fig. 26. Menons, dans cette figure, par m une droite mD parallèle au côté AC du triangle, et prenons les droites mB et mD comme nouveaux axes coordonnés avec m comme origine. Si nous représentons par ξ' et η' les nouvelles coordonnées mE et EQ d'un point Q, nous avons $\xi = \xi' \cos 30°$ et $\eta = \eta' \cos 30°$.

Substituant ces valeurs dans (35) et (36), nous trouvons pour les équations des courbes de vaporisation et de condensation:

$${}^1/_2 (K-1)\sqrt{3}.\eta'_1 = [(P)_2 - (P)_1]\pi + {}^3/_8 \frac{(x_2)_1}{(x_2)_2} [(x_2)_2 - (x_2)_1]\xi'_1{}^2 \quad (37)$$

et

$${}^1/_2 \left(1 - \frac{1}{K}\right)\sqrt{3}.\eta'_2 = [(P)_2 - (P)_1]\pi + {}^3/_8 \frac{(x_2)_2}{(x_2)_1} [(x_2)_2 - (x_2)_1]\xi'_2{}^2. \quad (38)$$

Comme $(P)_2 = \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_2 = \frac{V_2}{RT}$ et $(P)_1 = \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_1 = \frac{V_1}{RT}$, l'indice 2 indiquant la phase vapeur, on a $(P)_2 - (P)_1 > 0$.

De la valeur de K donnée par (30) on déduit que $K - 1$ et $1 - \frac{1}{K}$ ont le même signe que $(y)_1 - (y)_2$. De plus les deux grandeurs $(x_2)_1$ et $(x_2)_2$ sont toujours positives, si nous admettons du moins que les deux courbes de contact des deux manteaux de la surface ζ avec le plan limite AB sont convexes vers le bas.

Pour déterminer l'allure de la courbe de vaporisation (équation 37) et celle de la courbe de condensation (équation 38), nous avons donc à

considérer quatre cas, d'après le signe de $(y)_1 - (y)_2$ et de $(x_2)_2 - (x_2)_1$. Dans chacun de ces cas on peut d'ailleurs supposer que π soit négatif, nul ou positif.

Cas I: $(x_2)_1 > (x_2)_2$ et $(y)_1 > (y)_2$. Dans ces conditions on a aussi $K - 1$ et $1 - \frac{1}{K} > 0$.

Supposons d'abord $\pi = 0$; c.-à-d. que nous considérons la pression P_0 à laquelle le liquide m (fig. 26) peut être en équilibre avec la vapeur m. Des équations (37) et (38) nous déduisons que les courbes de vaporisation et de condensation sont tangentes en m au côté AB. Comme $K - 1$ est positif, mais $(x_2)_2 - (x_2)_1$ négatif, on voit qu'à chaque valeur de ξ'_1 correspond une valeur négative de η'_1. La courbe de vaporisation touche donc AB (fig. 26) en m, mais elle est tout entière extérieure au triangle. Il en est d'ailleurs de même de la courbe de condensation.

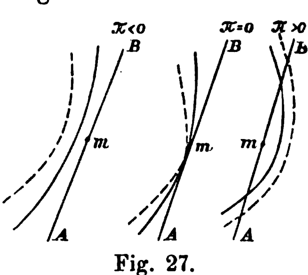


Fig. 27.

J'ai représenté ces deux courbes sur la fig. 27, où je n'ai dessiné qu'un côté du triangle de la fig. 26, notamment le côté AB avec le point m. On y voit *trois* droites AmB, dont celle du milieu se rapporte au cas $\pi = 0$, celle de gauche à $\pi < 0$ et celle de droite à $\pi > 0$.

On voit que pour $\pi = 0$ les deux courbes sont tangentes en m au côté AB; comme toujours c'est la courbe de condensation qui est pointillée. La courbe d'intersection des deux surfaces auxiliaires est intermédiaire entre ces deux courbes, mais je ne la représente ni sur cette figure ni sur les suivantes.

Pour $\pi = 0$ et $\xi'_1 = \xi'_2$ les équations (37) et (38) donnent:

$$\frac{\eta'_2}{\eta'_1} = K \frac{(x_2)_2^{\,2}}{(x_2)_1^{\,2}}.$$

Comme $K > 1$ et $\frac{(x_2)_2}{(x_2)_1} < 1$, on peut avoir $\eta'_2 >$ ou $< \eta'_1$ suivant que $K \frac{(x_2)_2^{\,2}}{(x_2)_1^{\,2}} >$ ou < 1. Si nous admettons $\eta'_2 > \eta'_1$, les courbes de vaporisation et de condensation présentent pour $\pi = 0$ l'allure représentée sur la fig. 27; mais dans le cas contraire la courbe de vaporisation aurait une courbure plus forte que la courbe de condensation.

Abaissons à présent la pression jusqu'à la rendre un peu inférieure à P_0, de sorte que nous avons à prendre $\pi < 0$. De (37) et (38) nous déduisons, pour ξ'_1 et $\xi'_2 = 0$, des valeurs négatives pour η'_1 et η'_2, ce qui veut dire que les deux courbes sont extérieures au triangle; nous trouvons aussi que $\eta'_2 = K\eta'_1$ et, comme $K > 1$, nous obtenons $\eta'_2 > \eta'_1$. Cela veut dire que la courbe de vaporisation est plus rapprochée du côté AB que la courbe de condensation. Si nous rendons par contre la pression un peu supérieure à P_0, de sorte que nous donnons à π une valeur positive, les équations (37) et (38) nous apprennent que les courbes présentent l'allure indiquée sur la figure. Considérons encore une fois la fig. 27. A des pressions inférieures à P_0 les deux courbes sont extérieures au triangle; l'équilibre entre la vapeur et le liquide est donc impossible; ce n'est que quand la pression est devenue égale à P_0, c.-à-d. $\pi = 0$, qu'il apparaît un liquide binaire m, qui peut être en équilibre avec une vapeur de même composition. Si l'on élève davantage la pression, les deux courbes sont en partie intérieures au triangle; la partie extérieure ne doit évidemment pas être considérée; les mélanges de la courbe de vaporisation peuvent être en équilibre avec des vapeurs de la courbe de condensation. On voit ainsi qu'en m la tension de vapeur est un minimum et que les deux courbes apparaissent par augmentation de pression, en même temps que le champ liquide qui apparaît en m s'agrandit. Dans mes développements relatifs aux courbes de condensation et de vaporisation, je n'ai pas examiné le cas où existe un mélange binaire avec minimum de tension de vapeur. Si nous comparons p. ex. la fig. 27 ($\pi > 0$) avec la fig. 19, où M est un mélange binaire avec maximum de tension de vapeur, nous voyons que les deux courbes sont interverties: dans la fig. 19 la courbe de vaporisation enveloppe la courbe de condensation, tandis que dans la fig. 27 c'est la courbe de condensation qui enveloppe l'autre.

Cas II. $(x_2)_1 > (x_2)_2$ et $(y)_1 < (y)_2$, de sorte que $K—1$ et $1 - \frac{1}{K} < 0$.

Supposons d'abord que $\pi = 0$. Les équations (37) et (38) nous apprennent que les deux courbes touchent le côté AB en m, ainsi qu'il a été représenté sur la fig. 28. Mais, comme les deux équations donnent pour η'_1 et η'_2 des valeurs positives, les deux courbes doivent être intérieures au triangle. De $K \frac{(x_2)_2^2}{(x_2)_1^2} > 1$ on conclut aisément que la courbe

de condenstion est plus rapprochée du côté AB que la courbe de vaporisation, ainsi que l'indique la figure.

En abaissant la pression, de sorte que $\pi < 0$, on déduit aisément des équations que les deux courbes pénètrent dans le triangle, car pour toutes les valeurs de ξ'_1 et ξ'_2 on trouve des valeurs positives de η'_1 et η'_2.

Si l'on élève la pression au-dessus de P_0, c.-à-d. si $\pi > 0$, on trouve pour ξ'_1 et $\xi'_2 = 0$ des valeurs négatives de η'_1 et η'_2. Mais, comme $\eta'_2 = K\eta'_1$ et $K < 1$, la courbe de vaporisation est en ce point plus éloignée de m que la courbe de condensation. On déduit d'ailleurs aisément des équations (37) et (38) que les deux courbes doivent s'entrecouper, et que les deux points d'intersection sont extérieurs au triangle. On voit aussi que l'on doit trouver pour les deux courbes une allure comme l'indique la figure pour $\pi > 0$. Les portions des courbes extérieures au triangle sont évidemment sans utilité pour l'équilibre entre la vapeur et le liquide.

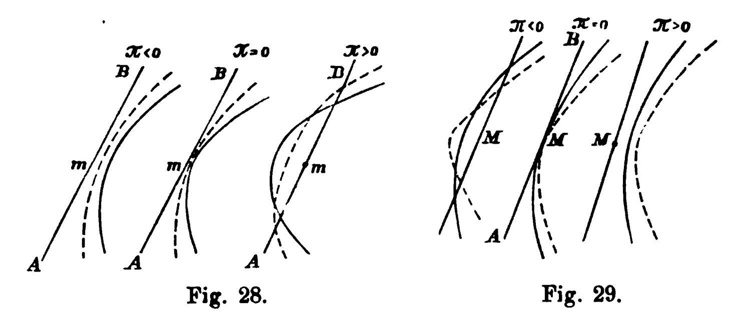


Fig. 28. Fig. 29.

On reconnaît à la figure qu'en m existe un minimum de tension de vapeur, car pour $P > P_0$ (donc $\pi > 0$) il y a deux mélanges binaires qui peuvent être en équilibre avec une vapeur, et pour $P < P_0$ (donc $\pi < 0$) il n'y a aucun mélange binaire qui puisse être en équilibre avec une vapeur.

Cas III: $(x_2)_1 < (x_2)_2$ et $(y)_1 > (y)_2$, de sorte que $K-1$ et $1-\frac{1}{K} > 0$.

Commençons de nouveau par prendre $P = P_0$, donc $\pi = 0$. On voit aisément que les deux courbes doivent toucher le côté AB en un point que j'appellerai M, parce que, comme nous le verrons tantôt, il correspond à un maximum de tension de vapeur. Déduisant de nouveau, des équations (37) et (38), l'allure des courbes pour $\pi < 0$, $\pi = 0$ et $\pi > 0$,

on trouve qu'elle est celle représentée par la fig. 29. Que le point M correspond à un maximum de tension de vapeur se reconnaît aisément si l'on songe que pour $\pi < 0$, donc pour $P < P_0$, deux mélanges binaires peuvent être en équilibre avec une vapeur, qu'à une pression $P = P_0$ ($\pi = 0$) il n'y a plus que le mélange binaire M qui soit dans ce cas, et qu'à des pressions plus élevées encore il n'y a plus aucun mélange binaire qui puisse être en équilibre avec une vapeur.

Dans mes considérations précédentes relatives aux courbes de condensation et de vaporisation j'ai plus d'une fois déjà considéré l'existence d'un mélange binaire à tension de vapeur maxima. C'est ainsi que dans la fig. 21 le point M correspond à un maximum de tension, et la courbe de vaporisation $a_3 M d_3$ et la courbe de condensation correspondante présentent bien l'allure déduite pour $\pi = 0$ dans la fig. 29. On voit d'ailleurs que l'allure des courbes de la fig. 21 est aussi conforme à celle des courbes de la fig. 29 pour $\pi > 0$ et $\pi < 0$. Un cas analogue est fourni aux points M_1, M_2 et M_3 de la fig. 23.

Cas IV: $(x_2)_1 < (x_2)_2$ et $(y)_1 < (y)_2$, de sorte que $K - 1$ et $1 - \frac{1}{K} < 0$.

Pour $\pi = 0$ les deux courbes sont de nouveau tangentes en M au côté AB, et ce point correspond, comme nous le verrons tantôt, à un maximum de tension de vapeur. Comme η'_1 et η'_2 sont négatifs pour toutes les valeurs de ξ'_1 et ξ'_2, les courbes sont tout entières extérieures au triangle. Posant $\xi'_1 = \xi'_2$ il vient:

$$\frac{\eta'_2}{\eta'_1} = K \frac{(x_2)_2{}^2}{(x_2)_1{}^2},$$

de sorte que η'_2 peut être tout aussi bien plus grand que η'_1 que plus petit. Nous avons admis que le second membre de l'équation précédente est plus grand que 1. Si nous admettions qu'il est plus petit que 1, la courbe de condensation présenterait une plus forte courbure que la courbe de vaporisation.

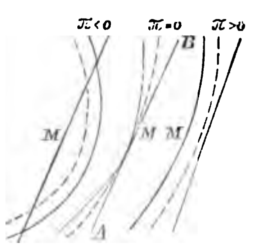


Fig. 30.

Pour $\pi > 0$ et pour $\pi < 0$, on déduit de nouveau des équations (37) et (38) les allures représentées fig. 30. L'existence d'un maximum de tension de vapeur pour le liquide binaire M est rendue claire en ob-

servant que pour $\pi < 0$ deux mélanges binaires peuvent être en équilibre avec une vapeur, et que pour $\pi < 0$ aucun mélange binaire n'est dans ce cas.

Comparons entr'elles les figg. 30 et 19. Dans cette dernière figure le point M correspond à un maximum de pression, notamment 75 mm. Par élévation de pression les courbes de vaporisation et de condensation disparaissent (fig. 30, $\pi > 0$); par diminution de pression elles apparaissent suivant $a_4 b_4$ et présentent l'allure indiquée dans la fig. 30 pour $\pi < 0$.

Comparons maintenant entre elles les figg. 27, 28, 29 et 30. Dans deux des cas, notamment dans 27 et 28, il existe un liquide binaire m à minimum de tension de vapeur; les courbes de vaporisation et de condensation ont toutefois des positions tout à fait différentes. Dans le cas des figg. 29 et 30 on a affaire à un maximum de pression, et dans ces deux figures aussi les deux courbes ont des situations différentes. A un certain point de vue les figg. 27 et 30 présentent quelque ressemblance. Si l'on intervertit p. ex. dans l'une d'elles les signes $>$ et $<$, ainsi que les courbes de vaporisation et de condensation, l'identité devient parfaite. La même remarque peut se faire à propos des figg. 28 et 29. Dans le voisinage d'un mélange binaire à tension de vapeur minima il y a donc deux types de courbes de vaporisation et de condensation; il y a aussi deux types de ces courbes dans le voisinage d'un mélange à tension de vapeur maxima.

Occupons-nous à présent des courbes de distillation dans le voisinage des points m et M des figures précédentes. Dans nos considérations précédentes relatives à ces courbes, nous avons vu qu'en chaque point leur direction est donnée par la droite qui joint un liquide à la vapeur avec laquelle il peut être en équilibre. Cette direction est donc déterminée par:

$$\frac{\xi_2 - \xi_1}{\eta_2 - \eta_1}.$$

Si ξ_1 et ξ_2 sont de l'ordre $\sqrt{\pi}$, ainsi que cela est le cas à quelque distance de M ou m dans le voisinage du côté AB, $\xi_2 - \xi_1$ est bien plus grand que $\eta_2 - \eta_1$. Entre ξ_1 et ξ_2 on a alors le rapport fini $(x_2)_1 : (x_2)_2$ et entre η_2 et η_1 le rapport K. Il suit de là que les courbes de distillation sont sensiblement parallèles au côté AB. Mais dans le voisinage même du point M l'allure de ces courbes peut être toute autre.

Si notamment ξ et η sont tous deux d'ordre π, on peut négliger le membre ξ_1^2 dans l'équation (34) et l'on obtient:

$$\xi_2 = \frac{(x_2)_1}{(x_2)_2}\xi_1 + \frac{(xy)_1 (x_2)_2 - (x_3)_2}{(x_2)_2^{\,2}}\eta_1 - \frac{(xy)_2 (x_2)_2 - (x_3)_2}{(x_2)_2^{\,2}}\eta_2 + \\ + \frac{(xP)_1 (x_2)_2 + (P)_1 (x_3)_2 - (xP)_2 (x_2)_2 - (P)_2 (x_3)_2}{(x_2)^2_2}\pi.$$

De (33) on déduit:

$$\pi = \frac{K-1}{(P)_2 - (P)_1}\eta_1.$$

D'ailleurs $\eta_2 = K\eta_1$. Substituons ces valeurs de π et η_2 dans la valeur précédente de ξ_2, et retranchons ξ_1 des deux membres; en divisant par $\eta_2 - \eta_1 = (K-1)\eta_1$ nous obtenons alors l'équation:

$$\frac{\xi_2 - \xi_1}{\eta_2 - \eta_1} = m\frac{\xi_1}{\eta_1} + n,$$

où

$$m = \frac{1}{K-1}\left[\frac{(x_2)_1}{(x_2)_2} - 1\right]$$

et

$$n = \frac{(xy)_1 - K(xy)_2}{(K-1)(x_2)_2} + \frac{(xP)_1 - (xP)_2}{[(P)_2 - (P)_1](x_2)_2}.$$

En représentant par ξ_1 et η_1 les coordonnées d'un point de la courbe de distillation, nous avons

$$\frac{d\xi_1}{d\eta_1} = m\frac{\xi_1}{\eta_1} + n,$$

et si nous prenons de nouveau les droites mB et mD (fig. 26) comme axes des coordonnées:

$$\frac{d\xi'_1}{d\eta'_1} = m\frac{\xi'_1}{\eta'_1} + n.$$

L'intégrale de cette équation différentielle est:

$$\xi'_1 = C\eta'^{\,m}_1 - \frac{n}{m-1}\eta'_1, \qquad (39)$$

où C est une constante arbitraire.

Posant $C = 0$ nous trouvons:

$$\xi'_1 = -\frac{n}{m-1}\eta'_1,$$

ce qui est l'équation d'une droite. Cela veut dire que parmi toutes les courbes de distillation il y en a une qui, dans le voisinage de M ou m, se rapproche ou s'éloigne de ce point en ligne droite. Dans les figg. 31 et 32 ces droites sont représentées par ML.

Nous devons à présent distinguer deux cas, savoir m positif et m négatif.

Soit d'abord m négatif. Alors $K-1$ et $(x_2)_1-(x_2)_2$ ont des signes différents. Nous nous trouvons donc dans les cas II et III avec les figg. 28 et 29. Pour $\eta'_1 = 0$ $\xi'_1 = \pm \infty$, et pour $\eta'_1 = \infty$ ξ'_1 se rapproche de $-\frac{n}{m-1}\eta'_1$. Les courbes de distillation sont donc des courbes hyperboliques avec AB et ML comme asymptotes.

L'équation (39) n'est toutefois applicable qu'aussi longtemps que ξ'_1 n'est égal qu'à un petit nombre de fois η'_1. Mais nous venons de voir que dans le cas contraire les courbes de distillation sont sensiblement parallèles à AB.

Dans la fig. 31 j'ai dessiné trois courbes de distillation, savoir: ML qui est rectiligne dans le voisinage de M et deux autres de forme hyperbolique. Puisque la supposition $m < 0$ est conforme aux cas II et III, la fig. 31 représente l'allure des courbes de distillation dans les figg. 28 et 29. La direction dans laquelle se déplace le résidu est toutefois tout autre dans la fig. 28 que dans 29, ainsi qu'on le déduit aisément de la position relative des courbes de vaporisation et de condensation.

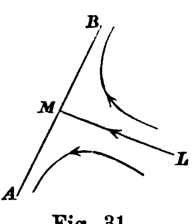


Fig. 31.

Dans le cas de la fig. 29, où existe un mélange à maximum, les flèches sont dirigées comme l'indique la fig. 31; dans le cas d'un mélange à minimum (fig. 28) les flèches ont une direction opposée. On voit que dans le voisinage du point M de la fig. 22, et des points M_1, M_2 et M_3 de la fig. 24, les courbes de distillation présentent l'allure représentée dans la fig. 31.

Admettons à présent que m soit positif. $K-1$ et $(x_2)_1-(x_2)_2$ ont alors le même signe, ce qui correspond aux cas I et IV et aux figg. 27

et 30. Pour $\eta'_1 = 0$ on a $\xi'_1 = 0$; ce qui prouve que les courbes de distillation se dirigent vers M — ou m — ou s'éloignent de ce point. Pour déterminer cette direction nous avons à distinguer deux cas: $m > 1$ et $m < 1$.

On a notamment:

$$\frac{d\xi'_1}{d\eta'_1} = mC\eta'^{m-1}_1 - \frac{n}{m-1}.$$

Or, si $m > 1$, pour $\eta'_1 = 0$ $\frac{d\xi'_1}{d\eta'_1} = -\frac{n}{m-1}$. De sorte que les courbes de distillation sont tangentes en M — ou en m — à la courbe de distillation rectiligne ML — ou ml. Mais si $m < 1$ on trouve pour $\eta'_1 = 0$ $\frac{d\xi'_1}{d\eta'_1} = \pm \infty$; de sorte que les courbes sont maintenant tangentes au côté AB du triangle. C'est ce dernier cas que j'ai représenté fig. 32. J'ai admis comme on le voit que le mélange binaire est un mélange à maximum de tension de vapeur, ce qui correspond à la fig. 30. Si j'avais pris le cas de la fig. 27, où la tension est un minimum en m, les flèches auraient eu la direction opposée. Dans les considérations précédentes relatives aux courbes de condensation, la fig. 20 correspond au cas de la fig. 32.

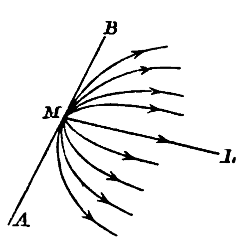


Fig. 32.

J'ai supposé jusqu'ici que dans le mélange ternaire la proportion d'une seule des composantes devenait excessivement petite. Supposons maintenant qu'il en soit ainsi pour deux des composantes, ce qui nous transporte dans le voisinage d'un des sommets du triangle.

Lorsque x et y se rapprochent de 0, $log\, x$ et $log\, y$ deviennent infiniment grands et nous mettrons la valeur de ζ de la formule (24) sous la forme:

$$\zeta = RT\,[\chi + x\, log\, x + y\, log\, y]. \qquad (40)$$

Il va de soi que la valeur de χ dans cette formule n'est plus la même que celle de X dans la formule (25). Nous obtenons de nouveau:

$$\frac{\partial\zeta}{\partial x} = RT\left[\frac{\partial\chi}{\partial x} + 1 + \log x\right]$$
$$\frac{\partial\zeta}{\partial y} = RT\left[\frac{\partial\chi}{\partial y} + 1 + \log y\right] \qquad (41)$$
$$\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} - y\frac{\partial\zeta}{\partial y} = RT\left[\chi - x\frac{\partial\chi}{\partial x} - y\frac{\partial\chi}{\partial y} - x - y\right].$$

L'équilibre entre la composante liquide de A (fig. 26) et sa vapeur exige que:

$$\zeta_1 = \zeta_2 \text{ ou } \chi_1 = \chi_2,$$

et que $P = P_0$.

Examinons maintenant l'équilibre, à la pression $P = P_0 + \pi$, entre le liquide ternaire et sa vapeur, dans le voisinage du point A. Comme composition du liquide nous prenons $x = \xi_1$ et $y = \eta_1$, et pour celle de la vapeur $x = \xi_2$ et $y = \eta_2$. Pour le reste la notation restera analogue à ce qu'elle était précédemment. L'équilibre exige que les trois expressions (41) soient égales entre elles. Si donc ξ_1, ξ_2, η_1, η_2 et π sont infiniment petits, nous obtenons

$$(x)_1 + \log\xi_1 = (x)_2 + \log\xi_2,$$
$$(y)_1 + \log\eta_1 = (y)_2 + \log\eta_2$$
$$-\xi_1 - \eta_1 + (P)_1\,\pi = -\xi_2 - \eta_2 + (P)_2\,\pi. \qquad (42)$$

Posant pour abréger:

$$h = e^{(x)_1 - (x)_2} \quad \text{et} \quad k = e^{(y)_1 - (y)_2},$$

on obtient comme équation de la courbe de vaporisation:

$$(h-1)\,\xi_1 + (k-1)\,\eta_1 = [(P)_2 - (P)_1]\,\pi \qquad (43)$$

et pour celle de la courbe de condensation:

$$\left(1-\frac{1}{h}\right)\xi_2 + \left(1-\frac{1}{k}\right)\eta_2 = [(P)_2 - (P)_1]\,\pi. \qquad (44)$$

Nous introduirons à présent un système de coordonnées dont les axes sont AB et AC; nous obtenons ainsi:

$$(h-1)\,\xi'_1+(k-1)\,\eta'_1={}^2/_3\sqrt{3}\,[(P)_2-(P)_1]\,\pi \qquad (45)$$

et

$$\left(1-\frac{1}{h}\right)\xi'_2+\left(1-\frac{1}{k}\right)\eta'_2={}^2/_3\sqrt{3}\,[(P)_2-(P)_1]\,\pi, \qquad (46)$$

de sorte que les courbes de vaporisation et de condensation sont rectilignes dans le voisinage d'un sommet.

Nous pouvons maintenant distinguer de nouveau quatre cas, suivant que $h-1$ et $k-1$ sont positifs ou négatifs. Leurs signes correspondent à ceux de $(x)_1-(x)_2$ et $(y)_1-(y)_2$.

Cas I. $h-1>0$ et $k-1<0$.

Pour $\pi=0$ les courbes de vaporisation et de condensation passent par le sommet et sont pour le reste extérieures au triangle. Ces portions extérieures des deux courbes n'ont pas de signification. Pour des valeurs négatives de π les deux droites sont tout entières en dehors du triangle, et pour $\pi>0$ elles y pénétrent. Nous avons à déterminer encore laquelle des deux courbes est la plus rapprochée du sommet. Si à l'aide des équations (45) et (46) nous déterminons quelles portions les deux courbes découpent des axes ξ et η, nous trouvons que la portion découpée par la courbe de condensation est h— resp. k— fois plus grande que celle découpée par la courbe de vaporisation. Comme dans notre cas h et k sont tous deux >1, la courbe de condensation est la plus éloignée du sommet.

C'est ce que nous avions p. ex. au point C de la fig. 21. Nous y voyons notamment que la courbe d_2c_2 appartient à une pression plus élevée que le point C (donc $\pi>0$), et que la courbe de condensation est la plus éloignée de C. La même chose s'observe au point B de cette figure, aux points A, B et C de la fig. 23 et au point A des figg. 16 et 19.

Cas II. $h-1<0$ et $k-1<0$.

On reconnaît aisément que dans ce cas, qui est le contraire du précédent, les deux droites ne coupent le triangle que pour des valeurs négatives de π. Comme $h<1$ et $k<1$, la courbe de condensation découpe des deux axes les plus petits fragments; elle est donc la plus rapprochée du sommet.

On rencontre ce cas dans la fig. 16 au voisinage du point C, où l'on

reconnaît d'ailleurs que $\pi < 0$ puisque les deux courbes correspondent à une pression plus petite que celle du point C. Il en est de même au point A de la fig. 21.

Cas III. $h-1<0$ et $k-1>0$.

Posons d'abord $\pi=0$. Des équations (45) et (46) nous déduisons que les deux courbes passent par le sommet du triangle. On a en outre

$$\frac{\xi'_1}{\eta'_1} = -\frac{k-1}{h-1} \text{ et } \frac{\xi'_2}{\eta'_2} = -\frac{h(k-1)}{k(h-1)},$$

et comme $h < k$ nous voyons que l'angle que la courbe de vaporisation forme avec l'axe des η est plus grand que celui formé par la courbe de condensation. La fig. 19 représente ce cas en C. Si nous élevons quelque peu la pression, de sorte que π devient positif, nous déduisons aisément des équations (45) et (46) que les deux courbes coupent la partie positive de l'axe des η et la partie négative de l'axe des ξ. Par diminution de pression, c.-à-d. pour $\pi < 0$, on observe le contraire. On trouve tout aussi facilement que pour $\pi > 0$ c'est la courbe de vaporisation et pour $\pi < 0$ la courbe de condensation qui est la plus rapprochée de sommet.

Tout cela s'accorde, comme on voit, avec l'allure des courbes au voisinage du point C dans la fig. 19. Par élévation de pression les deux courbes aboutissent au côté BC, tout près de C, et la courbe de vaporisation se termine plus près de C que l'autre; par abaissement de pression elles aboutissent au contraire au côté CA, et la courbe de vaporisation est la plus éloignée de C. Le même cas s'observe au point B de la même figure et au point B de la fig. 16.

Cas IV. $h-1>0$ et $k-1<0$.

De la même manière que dans le cas précédent nous déduisons que les courbes n'ont fait qu'intervertir leurs positions.

Pour obtenir l'équation des courbes de distillation nous déduisons de l'équation (42):

$$\frac{\xi_2-\xi_1}{\eta_2-\eta_1} = \frac{h-1}{k-1} \cdot \frac{\xi_1}{\eta_1}.$$

Nous déduisons de là l'équation différentielle:

$$\frac{d\xi'_1}{d\eta'_1} = \frac{h-1}{k-1} \cdot \frac{\xi'_1}{\eta'_1},$$

de sorte que l'équation d'une courbe de distillation est:

$$\xi'_1 = C\eta'^{\frac{h-1}{k-1}}_1 \qquad (47)$$

Nous devons toutefois distinguer deux cas, suivant que l'exposant est positif ou négatif. Le premier cas inclut les cas I et II que nous venons de considérer. Pour $\eta'_1 = 0$ nous trouvons $\xi'_1 = 0$, ce qui veut dire que les courbes de distillation forment un faisceau émanant du sommet ou convergeant vers ce point. Suivant que l'exposant est plus grand ou plus petit que 1 les courbes sont tangentes, au sommet, à l'axe des ξ ou à l'axe des η.

Les cas I et II se rencontrent au voisinage des points A et C de la fig. 16; aux points A et C de la fig. 17 on voit que l'allure des courbes de distillation est conforme aux développements précédents. C'est ce que l'on reconnaît encore aux points A des figg. 19 et 20, aux points A, B et C des figg. 21 et 22, ainsi qu'aux points A, B et C des figg. 23 et 24.

Prenons enfin le cas où l'exposant de l'équation (47) est négatif, ce qui correspond aux cas III et IV. Pour $\eta'_1 = 0$ on a $\xi'_1 = \infty$, et pour $\eta_1 = \infty$ on trouve $\xi'_1 = 0$. Les courbes ont donc, au voisinage du sommet, une forme hyperbolique avec les deux côtés du triangle comme asymptotes. Ce cas se rencontre au point B de la fig. 16; au voisinage du point B dans la fig. 17 l'allure des courbes de condensations est donc conforme aux considérations précédentes. Il en est de même, comme l'indique la fig. 20, pour les courbes de distillation au voisinage des points B et C de la fig. 19.

III. Les mélanges hétérogènes.

A. *Les courbes d'évaporation et de condensation.*

Dans le chapitre précédent nous avons toujours supposé que les trois composantes constitutives du mélange ternaire étaient miscibles en

toutes proportions. Tel n'est cependant pas toujours le cas et il se peut que le mélange se sépare en deux ou trois couches. Je commencerai par supposer qu'il ne se forme que deux couches.

Dans des travaux antérieurs j'ai déjà fait voir que dans ces conditions le manteau liquide de la surface ζ présente un pli, ce qui fait qu'il est possible de mener un plan bitangent au manteau liquide seul. En laissant rouler ce plan bitangent sur le manteau liquide, on obtient la courbe binodale ou connodale comme lieu géométrique des points de contact; antérieurement je me suis occupé déjà plus d'une fois de cette courbe et je me contenterai de faire encore quelques remarques dont je me servirai dans la suite.

Le roulement du plan bitangent sur le manteau liquide engendre une surface réglée, dont les génératrices sont les droites qui relient les deux couches liquides coexistantes.

Ces droites peuvent être considérées comme les intersections de deux plans bitangents infiniment voisins, ce qui fait que deux génératrices infiniment voisines sont situées dans *un même* plan; ces génératrices se coupent donc. Le lieu géométrique de ces points d'intersection est une courbe, la courbe de striction de la surface réglée.

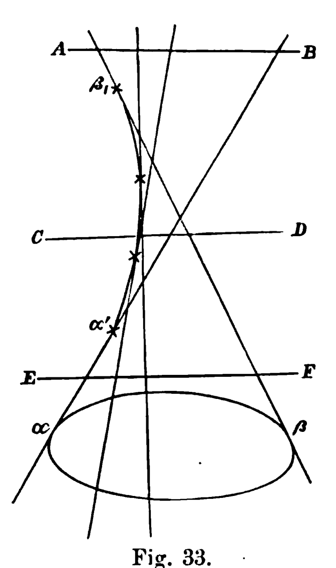


Fig. 33.

Projetons le tout sur le plan du triangle; nous obtenons alors la fig. 33. La courbe fermée $\alpha\,\beta$ est la courbe binodale avec les points de plissement α et β. Les droites sont les projections des génératrices de la surface réglée et $\alpha'\,\beta'$ est la projection de la ligne de striction, à laquelle toutes les génératrices sont tangentes.

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer plus d'une fois, et comme il est d'ailleurs aisé de le reconnaître, la portion de la surface réglée intérieure à la courbe binodale est convexe vers le bas. Tel n'est plus le cas à quelque distance de la courbe binodale. Si l'on coupe la surface réglée p. ex. par un plan vertical passant par la droite AB, la courbe d'intersection est concave vers le bas; si on la coupe par un plan vertical mené par CD, la courbe d'intersection

présente une portion concave et une portion convexe, tandis que l'intersection par un plan vertical contenant la droite EF est une courbe convexe vers le bas.

Pour le bien comprendre nous considérerons trois génératrices successives: pq, p_1q_1 et p_2q_2 (fig. 34). Soient r et s les points d'intersection de p_1q_1 avec pq et p_2q_2; si les trois génératrices sont infinement voisines, les points r et s sont des points de la courbe de striction $\alpha'\beta'$ de la fig. 33.

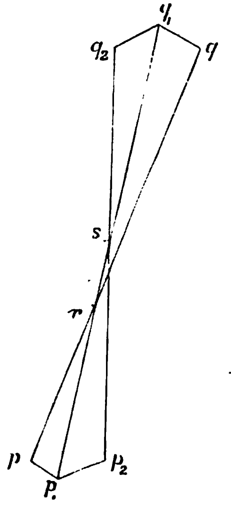


Fig. 34.

Menons un plan vertical coupant les trois génératrices en p, p_1 et p_2, et un autre, parallèle au premier, les coupant en q, q_1 et q_2. On voit maintenant que pp_1 et qq_1 ont des directions opposées; de même p_1p_2 et q_1q_2. Il résulte de là que, si l'angle pp_1p_2 a son ouverture dirigée vers le haut, l'angle qq_1q_2 a la sienne dirigée vers le bas, de sorte que si la courbe d'intersection pp_1p_2 est convexe vers le bas la courbe qq_1q_2 est concave dans le même sens.

Nous voyons ainsi que la courbe d'intersection suivant EF (fig. 33) est convexe vers le bas, tandis que celle suivant AB est concave, et qu'une courbe d'intersection suivant CD doit se composer d'une portion convexe et d'une portion concave.

Nous aurons à considérer dans la suite des plans bitangents et des surfaces réglées de deux espèces; ceux de la première espèce, que je nommerai la surface réglée (L) et le plan bitangent (L), sont menés au manteau liquide seul, et ceux de deuxième espèce, que je nommerai la surface réglée (LV) et le plan bitangent (LV), sont menés aux deux manteaux liquide et vapeur. J'ai admis dans la fig. 33 que la courbe binodale avait deux points de plissement α et β. Les deux plans bitangents menés par ces points, plans qui limitent en quelque sorte la surface réglée (L), je les appellerai dans la suite „*plans de plissement*".

Si nous commençons par considérer, à température constante, une pression très basse, le manteau vapeur est tout entier au-dessous du manteau liquide et de la surface réglée (L); par élévation de pression le manteau vapeur peut toutefois finir par s'élever au-dessus des deux autres surfaces; il y a donc des pressions auxquelles ces surfaces s'entrecoupent.

A propos du contact du manteau vapeur et de la surface réglée (L), on peut distinguer les cas suivants, d'après la position du point de contact.

1. Le point de contact est situé sur un plan de plissement de la surface réglée (L).

2. Le point de contact est placé sur la surface réglée (L) elle-même.

a). Ce point est extérieur à la courbe binodale.

b). Ce point est intérieur à la courbe binodale.

Examinons le premier cas. A une température et sous une pression déterminées le plan de plissement touche donc le manteau vapeur. On voit facilement qu'en modifiant la température ou la pression on peut faire en sorte qu'un autre plan bitangent (L) devienne tangent au manteau vapeur. Ce plan devient alors triplement tangent, notamment en un point du manteau vapeur et en deux points du manteau liquide; ces deux derniers points appartiennent évidemment à la courbe binodale. Dans la fig. 35, a, a_1 et a_2 sont les projections de ces trois points; a est le point de contact du manteau vapeur; a_1 et a_2 sont situés sur la courbe binodale du manteau liquide. Ce plan triplement tangent, nous pouvons le faire rouler dans diverses directions de manière à le rendre bitangent. N'oublions pas que $a_1 a_2$ est une génératrice de la surface réglée (L) et que aa_1 et aa_2 sont des génératrices de la surface réglée (LV). Faisons maintenant rouler le plan tangent aa_1a_2 le long du pli du manteau liquide; nous obtenons ainsi la courbe binodale $\alpha a_1 \beta a_2$ avec les deux points de plissement α et β. La portion $a_1 \beta a_2$ a été pointillée parce que les solutions qui s'y rapportent sont peu stables, comme nous le verrons tantôt. Si nous faisons tourner le plan tangent aa_1a_2 autour de la génératrice aa_1 ou aa_2, nous engendrons la surface réglée (LV) et nous obtenons la courbe de vaporisation $a_1b_1c_1a_2$ et la courbe de condensation $abca$; nous pointillons cette dernière comme nous l'avons fait précédemment.

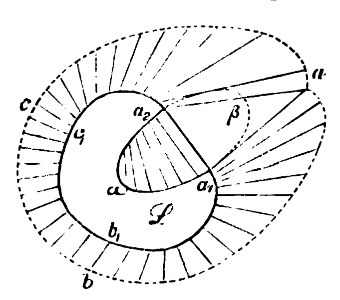


Fig. 35.

Nous avons à présent à distinguer cinq champs, dont deux homogènes et trois hétérogènes. Le champ vapeur V est extérieur à la courbe de condensation abc; le champ liquide homogène L est enfermé par la courbe de vaporisation $a_1 b_1 c_1 a_2$ et la courbe binodale $a_1 \alpha a_2$

La portion $a_1 x a_2$, limitée par la courbe binodale et la génératrice $a_1 a_2$, est le champ liquide hétérogène; c'est la région où se forment deux couches. La portion $abc a a_1 b_1 c_1 a_2 a$ aussi est un champ hétérogène, où coexistent notamment un liquide et une vapeur. Là le liquide b_1 peut être en équilibre avec la vapeur b, le liquide c_1 avec la vapeur c etc. Le troisième champ hétérogène est intérieur au triangle aa_1a_2; tout mélange situé à l'intérieur de ce triangle se sépare en deux couches liquides a_1 et a_2 et une vapeur a. Suivant la composition du mélange, on peut donc avoir cinq états d'équilibre différents: une vapeur, un liquide, deux couches liquides, un liquide et une vapeur, deux couches liquides et une vapeur.

On voit d'ailleurs qu'à la température et à la pression considérées on ne peut réaliser qu'une portion de la courbe binodale, savoir la portion $a_1 x a_2$. Les solutions situées sur $a_1 x$ peuvent être en équilibre avec des solutions de $a_2 x$. Mais tous ces systèmes de deux couches n'ont pas de vapeur avec laquelle ils puissent être en équilibre; tel n'est le cas que pour le système de couches a_1 et a_2. Si l'on n'a donc que deux couches, à la température et à la pression considérées, on sait uniquement que l'une est située sur $a_1 x$, l'autre sur $a_2 x$; mais du moment qu'il y a une vapeur en présence, nous savons que nous avons affaire aux couches a_1 et a_2 et à la vapeur a. Dans la fig. 35 j'ai relié les deux points a_1 et a_2 de la courbe de vaporisation par la droite $a_1 a_2$. Que l'on ne s'imagine pourtant pas que cette courbe de vaporisation se termine aux points a_1 et a_2; cette courbe s'étend au contraire encore entre ces deux points; et si je n'ai pas dessiné cette portion de la courbe de vaporisation, c'est que les états d'équilibre qu'elle représente sont peu stables ou même instables; j'y reviendrai d'ailleurs dans la suite. En a la courbe de condensation présente une discontinuité: on peut y mener deux tangentes différentes. Aussi la branche ab n'est elle pas le prolongement de la branche ca; j'y reviendrai aussi plus loin.

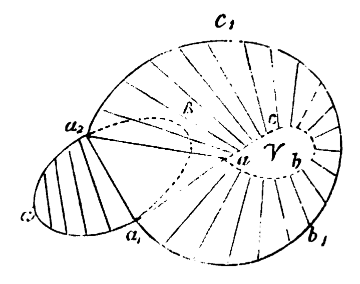


Fig. 36.

En déduisant la fig. 35 nous sommes partis du triangle $aa_1 a_2$; en faisant tourner le plan tangent autour de la génératrice aa_1 ou aa_2 nous obtenons la surface réglée (LV). Dans cette figure, nous avons donné à la surface réglée (LV) une telle position que les courbes de condensation et de vaporisation enferment la portion

$a_1 x a_2$ de la courbe binodale; mais les circonstances peuvent être autres, ainsi qu'on peut le voir à la fig. 36, où la portion $a_1 x a_2$ est extérieure aux courbes de vaporisation et de condensation.

On reconnaît sur cette figure les mêmes cinq champs que dans la figure précédente; on y retrouve donc les mêmes états d'équilibre. Mais, tandis que dans fig. 35 le champ vapeur enveloppe le champ liquide, c'est le contraire qui a lieu dans la fig. 36. Dans cette dernière figure comme dans la précédente la courbe de vaporisation s'étend aussi entre les points a_1 et a_2, et au point a les deux branches de la courbe de condensation se rencontrent sous un certain angle. On reconnaît aisément, et nous en parlerons dans la suite, que toutes les courbes des figg. 35 et 36 se déplacent par changement de température et de pression. La courbe binodale de la fig. 35 peut par là entrer complètement dans la courbe de vaporisation, de manière à être située toute entière dans le champ liquide L; il peut en être de même dans la fig. 36. Le triangle $a\, a_1\, a_2$ disparaît ainsi des deux figures, et on obtient dans ces circonstances toute une série de systèmes de deux couches liquides coexistantes, mais, parmi tous ces systèmes, il n'y en a aucun qui puisse être en équilibre avec une vapeur.

Il se peut encore que, par variation de la température ou de la pression, la courbe binodale se déplace du champ liquide vers un des autres champs. Dans ces conditions un système de deux couches liquides ne s'obtient que dans un état d'équilibre peu stable, et les deux couches disparaissent en donnant naissance à une vapeur en présence d'une seule phase liquide ou même sans liquide.

Pour plus de généralité, je n'ai pas dessiné le grand triangle ABC dans les figg. 35 et 36. Mes recherches expérimentales m'ont déjà appris que l'on peut réellement observer des plis fermés avec deux points de plissement, ainsi que je l'ai admis dans ces mêmes figures; cette courbe binodale peut d'ailleurs s'étendre jusqu'à un ou même deux des côtés du triangle, et il peut aussi exister deux plis tout à fait séparés; on voit donc que des figg. 35 et 36 on peut déduire plusieurs cas particuliers. J'abandonne leur discussion au lecteur. Dans l'exposé de mes recherches expérimentales relatives à la tension de vapeur dans le système eau, phénol et acétone, je reviendrai sur les cas particuliers que ce système présente.

Nous allons à présent nous occuper des portions peu stables et labiles

des courbes de vaporisation et de condensation, c.-à-d. de l'allure de la courbe de vaporisation à l'intérieur de la courbe binodale et du prolongement de la courbe de condensation au point a (figg. 35 et 36). Ces deux courbes sont le lieu géométrique des points de contact des plans bitangents (LV). Prenons un de ces points de contact comme origine d'un système de coordonnées; prenons le plan bitangent comme plan XY et la génératrice qui relie les deux points de contact comme axe X. Représentons enfin par a la distance des deux points de contact.

Soient xyz un point dans le voisinage du point de contact sur la courbe de condensation et $x_1y_1z_1$ un point dans le voisinage du point de contact sur la courbe de vaporisation. Le point xyz est donc une vapeur et le point $x_1y_1z_1$ un liquide. Si la vapeur xyz est en équilibre avec le liquide $x_1y_1z_1$, les deux points correspondants sont les points de contact d'un nouveau plan bitangent, qui ne s'écarte que fort peu du plan XY. Entre les variables x, y, z, x_1, y_1 et z_1 on a maintenant les relations:

$$z - x\frac{\partial z}{\partial x} - y\frac{\partial z}{\partial y} = z_1 - x_1\frac{\partial z_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial z_1}{\partial y_1} \tag{48}$$

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial z_1}{\partial x_1} \quad (49) \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial z}{\partial y} = \frac{\partial z_1}{\partial y_1}, \tag{50}$$

qui expriment l'équilibre des deux phases, c.-à-d. que les deux points sont les points de contact d'un plan bitangent. On a de plus:

$$z = {}^1/_2 rx^2 + sxy + {}^1/_2 ty^2 + \ldots . \tag{51}$$

$$z_1 = {}^1/_2 r_1 (x_1 - a)^2 + s_1 (x_1 - a) y + {}^1/_2 t_1 y_1{}^2 + \ldots . \tag{52}$$

de sorte que:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = rx + sy \qquad \frac{\partial z}{\partial y} = sx + ty$$

$$\frac{\partial z_1}{\partial x_1} = r_1 (x_1 - a) + s_1 y_1 \quad \frac{\partial z_1}{\partial y_1} = s_1 (x_1 - a) + t_1 y_1.$$

Substituons ces valeurs dans l'équation (48). Dans le premier membre nous obtenons alors uniquement des quantités du second ordre, c.-à-d. en x^2, xy et y^2. Mais, comme x_1 est une grandeur finie, le

second membre contient des grandeurs du premier ordre. Si nous écrivons le second membre sous la forme:

$$z_1 - (x_1 - a)\frac{\partial z_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial z_1}{\partial y_1} - a\frac{\partial z_1}{\partial x_1},$$

nous voyons que tous les termes y sont d'ordre plus élevé que le premier, sauf $a\frac{\partial z_1}{\partial x_1}$ qui contient des quantités du premier ordre. Nous arrêtant donc aux termes du premier ordre, nous trouvons:

$$\frac{\partial z_1}{\partial x_1} = 0.$$

Posant maintenant $x_1 - a = x'_1$, nous obtenons:

$$r_1 x'_1 + s_1 y_1 = 0; \tag{53}$$

de (49) il résulte que:

$$rx + sy = 0 \tag{54}$$

et de (50) que

$$sx + ty = s_1 x'_1 + t_1 y_1, \tag{55}$$

ce qui nous donne trois équations entre les variables x, y, x'_1 et y_1.

Posant pour abréger $rt - s^2 = f$ et $r_1 t_1 - s_1{}^2 = f_1$, nous pouvons déduire des équations (53), (54) et (55):

$$r_1 f y = r f_1 y_1. \tag{56}$$

L'expression $f = rt - s^2$ et r sont toujours positifs puisqu'en chaque point le manteau vapeur est convexe-convexe vers le bas. Mais le manteau liquide présente un pli, de sorte que $f_1 = r_1 t_1 - s_1{}^2$ est négatif à l'intérieur de la courbe spinodale; et il se peut aussi que r_1 devienne négatif à l'intérieur de la courbe spinodale. Considérons maintenant les divers cas.

Cas 1. $f_1 > 0$ et $r_1 > 0$.
En vertu de (56), y et y_1 ont le même signe.

Cas 2. $f_1 < 0$ et $r_1 < 0$.
En vertu de (56), y et y_1 ont encore le même signe.
Nous voyons donc que, pendant le roulement d'un plan bitangent

sur les manteaux vapeur et liquide, les deux points de contact se meuvent dans la même direction aussi longtemps que les grandeurs f_1 et r_1, en un point de contact du manteau liquide, ont le même signe.

Les grandeurs f_1 et r_1 ont le même signe à l'extérieur de la courbe spinodale, et à plus forte raison à l'extérieur de la courbe binodale: elles y sont toutes deux positives. Il suit de là que, si dans la fig. 36 p. ex. l'un des points de contact se déplace de a_2 vers c_1, l'autre doit se mouvoir de a vers c. Comme en tous les points de la courbe de vaporisation dessinée sur les figg. 35 et 36 r_1 et f_1 sont positifs, on voit que les positions des génératrices que nous y avons représentées sont conformes à ce résultat.

Cas 3. $f_1 < 0$ et $r_1 > 0$.

L'équation (56) donne maintenant que y et y_1 ont des signes contraires. Cela veut dire que, pendant le roulement d'un plan bitangent sur les manteaux vapeur et liquide, les deux points de contact se déplacent vers des côtés différents d'une même génératrice, aussi longtemps que $f_1 < 0$ et $r_1 > 0$. Le cas $f_1 < 0$ n'est réalisé que pour des points intérieurs à la courbe spinodale.

Cas 4. $f_1 < 0$ et $r_1 = 0$.

L'équation (56) donne $y_1 = 0$. Examinons ce cas d'un peu plus près. En déduisant les équations (53), (54) et (55) nous n'avons considéré que des grandeurs du premier ordre. Mais, si dans les équations (51) et (52) nous tenons compte des termes du troisième ordre, les expressions $\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}, \frac{\partial z_1}{\partial x_1}$ et $\frac{\partial z_1}{\partial y_1}$ contiennent aussi des termes du second ordre. A l'aide des conditions (48), (49) et (50) nous obtenons ainsi, au lieu des équations (53), (54) et (55), les suivantes:

$$r_1 x'_1 + s_1 y_1 = R'_2 \tag{57}$$

$$rx + sy = R''_2 \tag{58}$$

$$sx + ty = s_1 x'_1 + t_1 y_1 + R'''_2, \tag{59}$$

où R'_2, R''_2, et R'''_2 contiennent des termes du second ordre. L'équation (56) est alors remplacée par:

$$r_1 f y - r f_1 y_1 = R_2^{\mathrm{IV}}. \tag{60}$$

12*

Pour $r_1 = 0$ on a $y_1 = R_2^{V}$. (61)

Les grandeurs x, x'_1 et y sont du premier ordre; y_1 est du deuxième. D'après les équations précédentes nous pouvons donc poser:

$$y_1 = K x'^2_1. \qquad (62)$$

Nous verrons dans la suite ce que cette équation signifie.

Cas 5. $f_1 = 0$ et $r_1 > 0$,

L'équation (60) donne, pour $f_1 = 0$, $r_1 fy = R_2^{IV}$, donc pour y une grandeur du deuxième ordre; en vertu de (58) x doit donc être aussi du second ordre, tandis que x'_1 et y_1 sont du premier ordre.

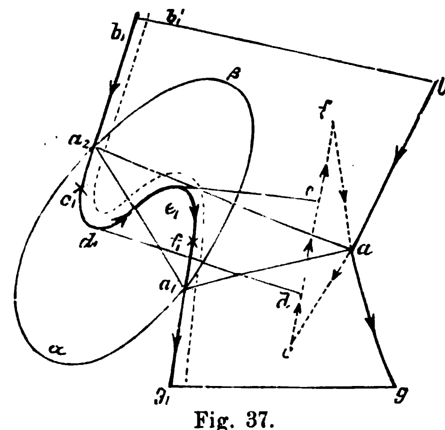


Fig. 37.

Considérons à présent la figure 37. Je n'y ai représenté qu'une partie des deux figg. 35 et 36. La courbe $x a_1 \beta a_2$ est la courbe binodale; on y retrouve aussi le triangle $a a_1 a_2$ des deux figg. précédentes. De la courbe de condensation je n'ai dessiné que la petite portion bag et de la courbe de vaporisation la portion $b_1 a_2 a_1 g_1$. Nous devons examiner maintenant quelle forme prennent ces deux courbes quand on laisse rouler le plan bitangent (LV) sur la portion du manteau liquide intérieure à la courbe binodale, de sorte que l'on obtient la portion comprise entre a_2 et a_1 de la courbe de vaporisation.

Partons du point b_1 et déplaçons nous dans la direction de la flèche, donc vers a_2. En a_2 la courbe de vaporisation coupe la courbe binodale et elle coupe la courbe spinodale en c_1. Sur la portion $b_1 a_2 c_1$ les valeurs de f_1 et r_1 sont toutes deux positives; nous nous trouvons donc dans le premier cas. Si donc l'un des points de contact se déplace le long de la courbe $b_1 a_2 c_1$, dans la direction de la flèche, l'autre point de contact doit se mouvoir suivant bac, également dans le sens de la flèche. La branche ba de la courbe de condensation se prolonge ainsi de a jusqu'en c, et c est une vapeur qui peut être en équilibre avec le liquide c_1. de la courbe spinodale. Au point c_1 on a $f_1 = 0$, puisque ce point

appartient à la courbe spinodale; nous nous trouvons là dans le 5e cas, sur lequel je reviendrai encore tantôt.

En ce moment la courbe de vaporisation pénètre dans la courbe spinodale, et f_1 est donc négatif; r_1 est toutefois encore positif, du moins au commencement, de sorte que nous nous trouvons dans le cas 3. Pendant que la courbe de vaporisation se prolonge donc de c_1 jusqu'en d_1, en vertu du cas 3 les deux points de contact doivent se déplacer de côtés différents; de sorte que, si l'un va de c_1 vers d_1, l'autre doit aller en sens contraire, c.-à-d. de c vers d. Nous voyons ainsi que la courbe de condensation doit présenter en c un changement de direction, et l'équation (52) nous apprend que c'est un point rebroussement.

Il se peut maintenant que r_1 reste positif pendant tout le temps que la courbe de vaporisation reste à l'intérieur de la courbe spinodale, jusqu'au moment où elle la coupe de nouveau en f_1; dans ces conditions, les deux points de contact continuent à se mouvoir en sens différents aussi longtemps que la courbe de vaporisation reste à l'intérieur de la courbe spinodale. Il se pourrait toutefois aussi, et tel est le cas que nous avons représenté fig. 37, que r_1 devienne négatif sur une certaine étendue. Avant de prendre une valeur négative, r_1 doit devenir nul en un point où l'on a donc $f_1 < 0$ et $r_1 = 0$, c.-à-d. le cas 4. Soient d_1 (fig. 37) ce point et d le point correspondant de la courbe de condensation.

L'équation (62) exprime qu'en d_1 la courbe de vaporisation est tangente à la génératrice $d_1 d$, de sorte qu'au voisinage du point d la courbe de vaporisation présente l'allure que nous avons figurée. Cette allure est d'ailleurs d'accord avec les remarques suivantes. Dans la portion suivante de la courbe de condensation r_1 est négatif, donc $r_1 < 0$, et comme $f_1 < 0$ nous nous trouvons dans le cas 2. Les deux points de contact doivent donc se mouvoir dans le même sens: si l'un se meut de d_1 vers e_1, l'autre va de d vers e.

Finalement la courbe de vaporisation sortira de la courbe spinodale, de sorte que f_1 et r_1 redeviendront tous deux positifs; il faut donc que d'abord r_1 puis f_1 s'annullent et changent de signe. Supposons qu'en e_1 on ait $r_1 = 0$ mais f_1 encore < 0. Nous nous retrouvons dans le cas 4, et la courbe de vaporisation doit toucher en e_1 la génératrice $e_1 e$. Puis vient une portion où $r_1 > 0$ et $f_1 < 0$ (cas 3), par conséquent telle que, si l'un des points de contact va de e_1 vers f_1, l'autre se déplace en sens contraire, de e vers f. Si f_1 est le point d'intersection avec la courbe spinodale, en vertu du cas 5 la courbe de condensation

doit présenter au point correspondant f un point de rebroussement. Enfin, pendant un déplacement de f_1 vers g_1 le long de la courbe de vaporisation, f_1 et r_1 sont tous deux positifs, et la courbe de condensation se prolonge de f vers g en passant par a.

On voit ainsi que a est un point double de la courbe de condensation c.-à.-d. un point où se coupent deux branches; en ce point on peut donc mener deux tangentes, une à chaque branche. Il est d'ailleurs aisé de reconnaître que les portions pointillées des courbes de vaporisation et de condensation contiennent les états d'équilibre peu stables ou instables.

La fig. 37 ne représente qu'un des cas possibles; on pourrait notamment donner à ces portions peu stables ou instables d'autres positions encore.

Maintenant que nous avons discuté, sur les figg. 35 et 36, le premier des cas dont il a été question p. 176, nous allons passer au cas $2a$), caractérisé par cette circonstance que le point de contact du manteau vapeur et de la surface réglée (L) est situé sur la surface réglée elle-même, mais à l'extérieur de la courbe binodale. A quelque distance de la courbe binodale la surface réglée peut aussi être concave vers le bas; on a donc encore à distinguer deux cas, suivant que le point de contact est placé sur la portion convexe vers le bas ou concave. Je supposerai que ce point est situé sur la partie convexe. Changeons la température ou la pression de telle manière que le manteau vapeur et la surface réglée (L) s'entrecoupent. Il est alors possible de mener deux plans, tangents à la fois au manteau vapeur et à la surface réglée (L). Comme un plan tangent à la surface réglée la touche suivant une génératrice, les deux points de contact avec le manteau liquide sont des points de la courbe binodale; ces deux plans sont donc triplement tangents.

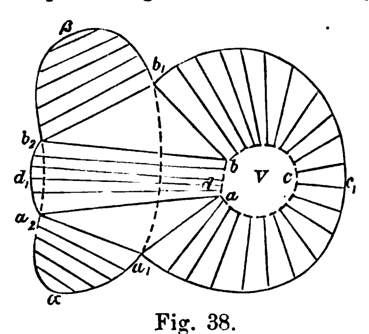


Fig. 38.

La fig. 38 donne la projection de ce cas; a, a_1 et a_2 sont les points de contact de l'un des plans tangents, b, b_1 et b_2 ceux de l'autre. En considérant l'intersection de la surface réglée (L) et du manteau vapeur, on reconnaît que les deux triangles aa_1a_2 et bb_1b_2 ont bien les positions relatives que je leur ai données. J'y reviendrai encore plus loin.

En construisant de nouveau les deux surfaces réglées on obtient une figure dans le genre de 38; $\alpha a_1 b_1 \beta b_2 a_2$ est la courbe binodale. La courbe de condensation est représentée par la courbe pointillée *acbd*, dont les deux points *a* et *b* sont des points doubles. La portion de la courbe de vaporisation qui ne contient que des liquides stables est donnée par les deux branches $a_1 c_1 b_1$ et $a_2 d_1 b_2$. Le plan du triangle est ainsi divisé en huit champs, dont deux sont homogènes et six hétérogènes. La champ vapeur est enfermé dans la courbe de condensation *acbd*; extérieurement aux courbes binodale et de vaporisation s'étend le champ liquide homogène. Le champ liquide hétérogène se compose de deux portions séparées $a_1 \alpha a_2$ et $b_1 \beta b_2$. Le champ hétérogène où coexistent un liquide et une vapeur se compose aussi de deux portions séparées; enfin les deux triangles $aa_1 a_2$ et $bb_1 b_2$ contiennent les états d'équilibre entre deux couches liquides et une vapeur. Parmi tous les systèmes imaginables de deux couches liquides, seuls ceux des regions $a_1 \alpha a_2$ et $b_1 \beta b_2$ sont donc dans un état d'équilibre stable, et parmi eux il n'y a que les systèmes a_1---a_2 et b_1—b_2 qui puissent coexister avec une vapeur. Nous venons de supposer que le contact du manteau vapeur avec la surface réglée (*L*) avait lieu sur la portion convexe de cette dernière, de sorte que lors d'une intersection des deux surfaces il était possible de mener deux plans triplement tangents. Mais si nous nous figurons le cas où le contact se fait sur la partie concave de la surface réglée (*L*), et que nous modifions la pression ou la température de telle façon que les deux surfaces s'entrecoupent, il n'est plus possible de mener des plans trois fois tangents; ces plans apparaissent alors quand, par un changement de la pression ou de la température, le manteau vapeur s'élève au-dessus de la surface réglée (*L*).

Examinons à présent le cas 2*b*), où le manteau vapeur touche la surface réglée en un point intérieur à la courbe binodale.

Modifions quelque peu la température ou la pression, de manière que les deux surfaces s'entrecoupent. Il existe alors de nouveau deux plans triplement tangents; dans la fig. 39 je les ai représentés par $aa_1 a_2$ et $bb_1 b_2$. Faisons de nouveau rouler ces plans de

Fig. 39.

manière à les rendre bitangents; par roulement sur le manteau liquide ils décrivent la courbe binodale $x a_1 b_1 \beta b_2 a_2$, et par roulement sur les manteaux vapeur et liquide la courbe de condensation $a_1 c_1 b_1 b_2 d_1 a_2$. D'après ce qui précède il est aisé de reconnaître quels états d'équilibre sont possibles, à la température et à la pression pour lesquelles la fig. 39 a été dessinée.

Dans tous les cas précédents, nous avons admis que le manteau vapeur et la surface réglée (L) ne s'entrecoupent pas lorsqu'elles se touchent en un point. Cette intersection est néanmoins possible et dans l'examen des mélanges homogènes j'ai considéré de plus près ce genre de contact entre le manteau vapeur et le manteau liquide. J'ai trouvé alors trois espèces de contact; ces trois espèces se retrouvent dans le contact du manteau vapeur avec la surface réglée (L).

Soit m (fig. 40) le point de contact du manteau vapeur avec la surface réglée (L). Soient encore $x a_1 \beta a_2$ la courbe binodale et $a_1 m a_2$ la génératrice de la surface réglée (L) qui passe par m. Le plan tangent mené par $a_1 m a_2$ est de nouveau triplement tangent, puisqu'il touche le manteau vapeur en m et le manteau liquide en a_1 et a_2. Si partout ailleurs le manteau vapeur était au-dessus de la surface réglée (L), il n'existerait aucun autre plan bitangent (LV). Dans la fig. 40 on n'obtient alors que la courbe binodale $x a_2 \beta a_1$ et le point m.

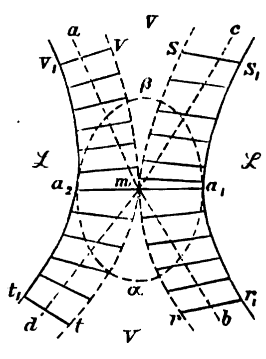


Fig. 40.

Un autre genre de contact modifie complètement les circonstances. D'après les cas considérés précédemment, on peut obtenir encore une courbe d'intersection, composée de deux branches s'entrecoupant en m; dans la fig. 40 ces branches sont représentées par les courbes ponctuées amb et cmd. Ces deux courbes partagent le plan horizontal en quatre champs; dans deux d'entre eux c'est le manteau vapeur qui est le plus bas, dans les deux autres c'est la surface réglée. On reconnaît aisément qu'en dehors du point de contact m chaque point de la génératrice $a_2 m a_1$ est inférieure au manteau vapeur; dans les portions amd et cmb la surface réglée est donc la plus basse, et dans les portions amc et bmd c'est le manteau vapeur. Laissons à présent rouler un plan bitangent (L—V); nous obtenons alors les deux courbes de vaporisation $v_1 a_2 t_1$ et $s_1 a_1 r_1$, et les deux courbes de condensation vmt et smr.

Il y a comme on voit quatre champs homogènes, notamment deux champs liquides L et deux champs vapeur V qui se rattachent en m. Les deux champs hétérogènes, où coexistent un liquide et une vapeur, sont également contingents en m. Tous les systèmes de deux couches liquides coexistantes n'existent qu'à un état d'équilibre peu stable ou instable, puisque la courbe binodale $\alpha a_1 \beta a_2$ toute entière est située partie dans le champ hétérogène, partie dans le champ vapeur V. Seuls les deux liquides a_1 et a_2 font exception; ils coexistent non seulement entr'eux, mais encore avec la vapeur m.

Par une petite variation de la température ou de la pression dans un sens ou dans l'autre il est possible d'obtenir des figures tout à fait différentes; j'y reviendrai dans la suite.

Dans les considérations antérieures relatives au contact, nous avons rencontré un contact d'un autre genre encore, que je me propose d'examiner en ce moment. Supposons encore une fois que le point de contact soit à l'intérieur de la courbe binodale. La fig. 41 représente ce cas; m est la projection du point de contact du manteau vapeur et de la surface réglée (L); $a_2 a_1$ est la génératrice passant par m. Je n'ai pas dessiné la courbe d'intersection; elle passe évidemment par m et se compose de deux branches dont l'une est située entre les courbes $a_2 t_1$ et mt et l'autre entre $a_1 r_1$ et mr. Au point m, où elles se rencontrent, les deux branches forment un point de rebroussement. On voit aisément que l'allure de la courbe de condensation doit être telle que l'indique la courbe tmr, et que la courbe de vaporisation se compose des branches $t_1 a_2$ et $r_1 a_1$. Parmi les couches liquides coexistantes, seules celles de la portion $a_1 \beta a_2$ de la courbe binodale existent à l'état d'équilibre stable; et il n'y a de nouveau que les deux couches a_1 et a_2 qui coexistent avec une vapeur, notamment avec m.

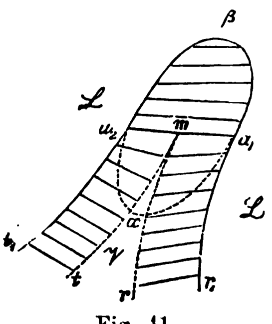


Fig. 41.

Le champ vapeur est placé entre les deux courbes tm et mr; le champ liquide homogène est extérieur aux courbes $t_1 a_2$, $a_2 \beta a_1$ et $a_1 r_1$; le champ liquide hétérogène est enfermé par la génératrice $a_2 m a_1$ et la portion $a_2 \beta a_1$ de la courbe binodale, et le champ hétérogène où un liquide existe en contact avec une vapeur se compose des parties $t_1 a_2 mt$ et $r_1 a_1 mr$.

On voit que je n'ai fait que donner en grands traits les allures des courbes de condensation et de vaporisation, et il serait possible de déduire encore un grand nombre de cas; je me contenterai cependant des développements que je viens de donner et j'abandonne le reste au lecteur.

B. *Influence de la pression sur la position des courbes de vaporisation et de condensation.*

Dans le deuxième chapitre nous avons étudié l'influence d'un changement de pression sur les courbes de vaporisation et de condensation. Nous avons trouvé que par élévation de pression les points de la courbe de vaporisation se déplacent vers la courbe de condensation, et que les points de cette dernière s'éloignent de la courbe de vaporisation. Par abaissement de pression c'est le contraire qui a lieu. On peut encore exprimer cette proposition de la manière suivante: par élévation de pression le champ liquide s'étend et le champ vapeur se rétrécit; par abaissement de pression le champ liquide devient plus petit et le champ vapeur plus grand.

En en donnant la preuve, j'ai fait une supposition que je ferai encore dans la suite et qui se rapporte au changement de volume qui accompagne une réaction. J'ai admis en outre que $rt - s^2$ et $r_1 t_1 - s_1^2$ sont tous deux positifs. Si l'indice 1 se rapporte, comme précédemment, au liquide, $r_1 t_1 - s_1^2$ n'est positif qu'aussi longtemps que la courbe de vaporisation est extérieure à la courbe spinodale, et tel est donc certainement le cas aussi longtemps qu'elle est extérieure à la courbe binodale.

On connaît donc la direction dans laquelle se déplacent, par changement de pression, les courbes de vaporisation et de condensation des figg. 35, 36, 38, 39, 40 et 41. Dans ces figures je n'ai dessiné notamment que les parties de la courbe de vaporisation extérieures à la courbe binodale; il en est toutefois autrement de la fig. 37, où j'ai prolongé la courbe de vaporisation à l'intérieur de la courbe spinodale. Elevons quelque peu la pression; les points des portions $b_1 a_2 c_1$ et $f_1 a_1 g_1$ se rapprochent alors de la courbe de condensation bac et fag, puisque pour chaque point de ces portions de la courbe de condensation $r_1 t_1 - s_1^2 > 0$; ce n'est qu'aux points c_1 et f_1 que $r_1 t_1 - s_1^2 = 0$. Cherchons maintenant dans quelle direction la partie $c_1 d_1 e_1 f_1$ se déplacera par augmentation de pression.

Nous avons trouvé plus haut comme conditions d'équilibre entre la vapeur et le liquide:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1},$$

$$\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y} = \zeta_1 - x_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1}. \quad (63)$$

Nous en avons déduit, pour la courbe de vaporisation à température constante, l'équation différentielle suivante:

$$[r_1(x_1-x)+s_1(y-y)]dx_1+[s_1(x_1-x)+t_1(y_1-y)]dy_1 = V_{1\cdot0}dP, \quad (64)$$

où:

$$V_{1\cdot0} = V_1 - V + (x-x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1} + (y-y_1)\frac{\partial V_1}{\partial y_1}.$$

On voit aisément que deux courbes de condensation, qui correspondent aux pressions P et $P+dP$ ne sauraient se couper, car, s'il en était ainsi, on aurait au point d'intersection $dx_1 = 0$ et $dy_1 = 0$; et comme le coefficient $V_{1\cdot0}$ dans (64) n'est pas nul, cela est impossible.

Pour continuer l'examen du déplacement de la courbe de condensation, je vais considérer un point b_1 de cette courbe (fig. 37), et le relier au point correspondant b de la courbe de condensation. A une autre pression $P+dP$ la nouvelle courbe de condensation coupera la droite b_1b en un point b'_1 voisin de b_1. Posons $b_1b'_1 = \varepsilon . b_1b$, où ε est positif si b'_1 est du même côté que b par rapport à b_1 et négatif dans le cas contraire.

Il suit de là que $dx_1 = \varepsilon(x-x_1)$ et $dy_1 = \varepsilon(y-y_1)$.

Si donc ε est positif, b_1 se rapproche du point b, mais si ε est négatif b_1 s'en éloigne. Substituant ces valeurs de dx_1 et dy_1 dans l'équation (64), nous obtenons

$$\varepsilon[r_1(x_1-x)^2+2s_1(x_1-x)(y_1-y)+t_1(y_1-y)^2] = -V_{1\cdot0}dP \quad (65)$$

Nous pouvons de nouveau admettre que $V_{1\cdot0}$ est négatif, donc $-V_{1\cdot0}$ positif.

Aussi longtemps que $r_1t_1-s_1^2>0$, ε est positif pour $dP>0$; mais si $r_1t_1-s_1^2$ est plus petit que zéro, ε *peut* aussi devenir négatif.

Il se peut donc que par élévation de pression les points de la courbe de vaporisation intérieurs à la courbe spinodale s'éloignent de la courbe

de condensation. Tel est le cas que j'ai représenté fig. 37; la courbe pointillée voisine de la courbe de vaporisation $b_1 a_2 c_1 d_1 e_1 f_1 a_1 g_1$ est la nouvelle courbe de vaporisation, pour une pression un peu plus haute; on voit que la nouvelle courbe s'est rapprochée pour la plus grande partie de la courbe de condensation; ce n'est que sur une petite étendue, intérieure à la courbe spinodale, qu'elle s'en est éloignée.

Si l'on suppose que dans la fig. 37 l'axe X soit parallèle à une génératrice, on a $y_1 - y = 0$ et l'équation (64) donne:

$$\varepsilon . r_1 (x_1 - x)^2 = - V_{1 \cdot 0}\, dP; \tag{66}$$

d'où il résulte que, lors d'une augmentation de pression, ε et r_1 ont le même signe. Si r_1 est donc positif, le point considéré de la courbe de vaporisation se rapproche de la courbe de condensation; mais si r_1 est négatif, il s'en éloigne. On voit que la fig. 37 est d'accord avec cette remarque, puisque r_1 est négatif sur la portion $d_1 e_1$.

Au point d_1 ou e_1 de la fig. 37 $r_1 = 0$, et l'équation (66) donne $\varepsilon = \infty$. Examinons ce cas d'un peu plus près. Prenons la droite $e_1 e$ comme axe des x d'un système de coordonnées, et demandons-nous en quel point la courbe de vaporisation relative à la pression $P + dP$ coupe la droite $e_1 e$. Comme y_1 reste nul, les équations 63 donnent, quand nous tenons compte de termes d'ordre supérieur au premier, notamment en $dx_1{}^2$:

$$r dx + s dy + \frac{\partial V}{\partial x} dP = r_1 dx_1 + {}^1/_2\, n_1 dx_1{}^2 \frac{\partial V_1}{\partial x} dP, \tag{67}$$

$$s dx + t dy + \frac{\partial V}{\partial y} dP = s_1 dx_1 + {}^1/_2\, n_2 dx_1{}^2 \frac{\partial V_1}{\partial y_1} dP, \tag{68}$$

$$\begin{aligned} -(rx + sy) dx - (sx + ty) dy + \left(V - x\frac{\partial V}{\partial x} - y \frac{\partial V}{\partial y}\right) dP = \\ = -(r_1 x_1 + s_1 y_1) dx_1 - {}^1/_2 (r_1 + n_1 x_1 + n_2 y_1) dx_1{}^2 + \\ + \left(V_1 - x_1 \frac{\partial V_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right) dP, \end{aligned} \tag{69}$$

où nous avons posé pour abréger:

$$\frac{\partial^3 \zeta_1}{\partial x_1{}^3} = n_1 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^3 \zeta_1}{\partial x_1{}^2 \partial y_1} = n_2.$$

Additionnant membre à membre les trois équations, après avoir multiplié (67) par x et (68) par y, on trouve

$$[r_1(x_1-x)+s(y_1-y)]\,dx_1 + \\ + {}^1/_2\,[r_1+n_1(x_1-x)+n_2(y_1-y)]\,dx_1{}^2 = V_{1\cdot 0}\,dP. \quad (70)$$

Puisque nous avons pris pour axe des x la droite e_1e, $y=0$, $y_1=0$ et $r_1=0$. Il s'ensuit:

$${}^1/_2\,n_1(x_1-x)\,dx_1{}^2 = V_{1\cdot 0}\,dP. \quad (71)$$

Nous voyons donc qu'au point e_1 (donc aussi au point d_1) dx_1 est de l'ordre $\sqrt{dP}$.

Il se peut maintenant que n_1 soit positif ou négatif; $V_{1\cdot 0}$ est négatif, et nous donnerons à x_1-x une valeur négative. Si n_1 a une valeur positive, nous trouvons pour dx_1 deux valeurs, l'une positive, l'autre négative. Cela veut dire que la courbe de vaporisation relative à la pression $P+dP$ coupe la droite e_1e en deux points, situés de partet d'autre de e_1. Cela est d'accord, comme on voit, avec la fig. 37. Mais, si n_1 est négatif, nous ne trouvons pas de valeurs réelles pour dx_1, c.-à-d. que la courbe de vaporisation pour $P+dP$ ne coupe pas l'axe des x. Tel est le cas au point d_1 (fig. 37). Il va de soi que dans le dernier cas on doit prendre comme axe des x la droite d_1d.

A présent nous avons encore à examiner quelle est, dans la fig. 37, l'allure de la courbe de condensation relative à la pression $P+dP$.

Des équations (63) nous déduisons pour la courbe de condensation l'équation différentielle suivante:

$$[r(x-x_1)+s(y-y_1)]\,dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]\,dy = V_{0\cdot 1}\,dP, \quad (72)$$

où: $$V_{0\cdot 1} = V - V_1 + (x_1-x)\frac{\partial V}{\partial x} + (y_1-y)\frac{\partial V}{\partial y}.$$

De la même manière que nous avons déduit de (64) l'équation (65), nous trouvons ici:

$$\varepsilon\,[r(x-x_1)^2+2s(y-y_1)^2+t(y-y_1)^2] = V_{0\cdot 1}\,dP \quad (73)$$

où nous avons posé $dx=\varepsilon\,(x-x_1)$ et $dy=\varepsilon\,(y-y_1)$; la courbe de condensation se rapproche donc de la courbe de vaporisation lorsque ε est négatif, et elle s'en écarte pour des valeurs positives de ε. Admettons

que $V_{0 \cdot 1}$ soit positif, c.-à-d. que par formation d'une petite quantité de liquide aux dépens d'une grande quantité de vapeur le volume diminue; nous obtenons alors que, pour des valeurs positives de dP, ε doit aussi prendre des valeurs positives. Dans ce cas $rt-s^2$ est notamment positif, non seulement sur la portion *bag* de la courbe de condensation, mais encore en tous les points de la portion *afedca*.

On voit ainsi que, par élévation de pression, non seulement les points de la partie stable de la courbe de condensation, mais même ceux de la partie instable s'éloignent de la courbe de vaporisation. Imaginons sur la fig. 37 une nouvelle courbe de condensation, relative à la pression $P+dP$; elle devra couper la première en quelques points. Cela est en désaccord avec l'équation (72). En un des points d'intersection on aura notamment $dx=0$ et $dy=0$, et comme nous avons admis que $V_{0 \cdot 1}$ n'est pas nul, il est impossible de satisfaire à l'équation (72) par les conditions $dx=0$ et $dy=0$. Il en serait évidemment autrement si, pendant un déplacement le long de la courbe de condensation, $V_{0 \cdot 1}$ changeait de signe, de sorte que $V_{0 \cdot 1}$ deviendrait nul en un certain point, qui pourrait alors être un point d'intersection. Mais, comme cela est contraire à nos hypothèses, nous devons chercher l'explication ailleurs.

On aura tout d'abord un point d'intersection tout près de a sur ag. Ce point est conjugué d'un autre a_1, situé sur a_1g_1 tout près de a_1. Or, si l'on considère ce point a_1 comme un point de la courbe de condensation pour la pression $P+dP$, il sera aussi conjugué d'un point de la courbe de vaporisation $P+dP$, point qui sera situé dans le voisinage de c_2 (évidemment sur la courbe de vaporisation pour la pression $P+dP$). On voit ainsi que les deux solutions qui peuvent être en équilibre avec la vapeur du point d'intersection sont à une distance notable l'une de l'autre, de sorte que dx_1 et dy_1 ne sont pas infiniment petits. En déduisant de (63) l'équation (72) nous avons pourtant éliminé dx_1 et dy_1 d'équations dont la déduction reposait sur l'hypothèse que les deux phases liquides ne différaient qu'infiniment peu en composition. L'équation (72) n'est donc pas applicable à ce cas.

Des considérations analogues s'appliquent au point d'intersection situé sur *ab*, dans le voisinage de *a*.

On doit encore trouver deux points d'intersection tout près des points *c* et *f*, sur les portions *ca* et *fa*. Dans ces cas aussi l'équation (72) n'est pas applicable, comme le prouve le raisonnement suivant.

Prenons les équations (67), (68) et (69), et tenons compte des termes en dy_1. Il est impossible de satisfaire à ces équations en posant $dx = 0$ et $dy = 0$, si dx_1 et dy_1 sont de l'ordre dP; cela est possible au contraire si dx_1 et dy_1 sont beaucoup plus grands; et que tel est bien le cas, voilà ce que l'on reconnaît en posant $dx = 0$ et $dy = 0$ et écrivant les équations (67) et (68) sous la forme simple:

$$\frac{\partial V}{\partial x} dP = r_1 dx_1 + s_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial x_1} dP,$$

$$\frac{\partial V}{\partial y} dP = s_1 dx_1 + t_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial y_1} dP.$$

Tirant de là les valeurs de dx_1 et dy_1, on obtient $r_1 t_1 - s_1^2$ dans le dénominateur. Or le point considéré étant situé dans le voisinage de c ou f, le point conjugué de la courbe de vaporisation est situé tout près de c_1 ou f_1. En ce point $r_1 t_1 - s_1^2$ est donc très petit, de sorte que dx et dy deviennent très grands. Ce court raisonnement suffit pour faire voir que dans ce cas aussi l'équation n'est pas applicable.

A propos des mélanges homogènes nous avons examiné l'influence d'un changement de température ou de pression sur la position des deux manteaux de la surface ζ. Nous avons trouvé que les deux manteaux s'élèvent par augmentation de pression, le manteau vapeur plus vite que le manteau liquide. Si donc les deux manteaux sont tangents, le manteau vapeur étant d'ailleurs placé au-dessus du manteau liquide, on doit abaisser la pression pour obtenir une courbe d'intersection; mais si le manteau vapeur est au-dessous du manteau liquide, c'est par augmentation de pression que les deux manteaux vont s'entrecouper. Il s'agit maintenant de savoir quelle est l'influence d'un changement de pression sur la surface réglée (L), quand elle est tangente au manteau liquide. Par augmentation de pression tous les points du manteau liquide se déplacent vers le haut; cette augmentation est accompagnée d'un changement de forme de la courbe binodale et d'un changement de situation des points de plissement; par augmentation de pression on obtient donc une nouvelle surface réglée (L). Chaque point du manteau vapeur s'élèvera-t-il maintenant plus rapidement, par augmentation de pression, que le point de la surface réglée (L) — ou d'un plan tangent à cette surface — situé sur la même verticale?

Dans la suite je ne considérerai que les cas où il en est ainsi; si le manteau vapeur est p. ex. tangent à la surface réglée (L), une augmentation de pression relèvera le manteau vapeur au-dessus de la surface réglée, et un abaissement de pression les fera s'entrecouper. Si le manteau vapeur touche un des plans de plissement, par augmentation de pression il s'élèvera au-dessus de celui-ci et restera au-dessus de lui. Bien que tout cela paraisse très naturel et soit réellement le cas général, il y a néanmoins des exceptions; je me propose de les examiner quand je considérerai de plus près l'allure de la courbe de plissement.

Revenons maintenant aux figg. 35 et 36 et demandons nous quel changement elles subissent par une variation dans la pression. A chaque variation de pression la courbe binodale $\alpha a_1 \beta a_2$ des figg. 35 et 36 prend une position tant soit peu autre, de sorte qu'à chaque nouvelle pression nous devons en dessiner une nouvelle; je ne le ferai pourtant pas et je me contenterai d'indiquer les points de contact $a_1 a_2$ du triangle $a a_1 a_2$ des trois phases. De même, je ne dessinerai plus la courbe de condensation, pointillée dans les figg. 35 et 36; nous ne considérerons donc plus que les courbes de vaporisation et même de ces dernières les portions stables seulement, c.-à-d. que je ne m'occuperai plus des parties labiles, représentées fig. 37.

Partons d'une pression telle que le manteau vapeur touche le manteau liquide en un point. Admettons d'ailleurs qu'en dehors de ce point de contact le manteau vapeur soit tout entier situé au-dessus du manteau vapeur, donc aussi au-dessus de la surface réglée (L). Par abaissement de pression le manteau vapeur traverse le manteau liquide pour se rapprocher de la surface réglée. A une pression déterminée nous devrons donc observer que le manteau vapeur est tangent à la surface réglée (L), ou à un des plans de plissement. Le plan de plissement tangent au point de plissement α, je le nommerai tout simplement le plan α; celui tangent au point β, je le nommerai le plan β. Le plan α (comme d'ailleurs le plan β) touche la surface réglée (L) suivant une droite. Cette droite partage le plan α en deux régions; la courbe binodale est supérieure à l'une d'elles, que j'appellerai la région intérieure du plan α; l'autre région sera appelée la région extérieure.

Nous aurons à distinguer dans la suite deux cas généraux, savoir:

1. Le point de contact est situé sur un des plans α ou β.
2. Le point de contact est situé sur la surface réglée.

Considérons le premier cas. Prenons une pression à laquelle les deux manteaux de la surface ζ se touchent en un point dont la projection est représentée par M (fig. 42). Supposons qu'en tout autre point le manteau vapeur soit au-dessus du manteau liquide, et admettons, pour donner un exemple, que la pression soit de 200 mm.

Par augmentation de pression le manteau vapeur s'élève tout entier au-dessus du manteau liquide; la pression considérée est donc un maximum pour les équilibres entre liquide et vapeur. A 200 mm. le liquide M est ainsi en équilibre avec une vapeur de même composition : mais il y a encore d'autres états d'équilibre, p. ex. les deux couches liquides de la courbe binodale. Cette courbe binodale est située dans le voisinage de la courbe $\alpha a_1 \beta a_2$ (fig. 42); cette dernière courbe n'*est pas* la courbe binodale même, comme nous le verrons dans la suite.

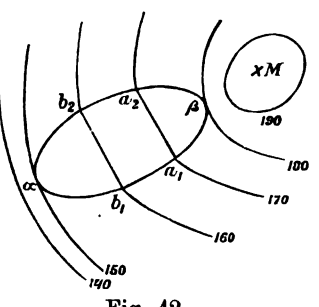


Fig. 42.

Si nous abaissons la pression, p. ex. jusqu'à 190 mm., le manteau vapeur pénètre quelque peu dans le manteau liquide, et la courbe de vaporisation prend la forme indiquée par 190 sur la figure. La courbe binodale relative à cette pression est également située dans le voisinage de $\alpha a_1 \beta a_2$ et diffère quelque peu de celle relative à la pression de 200 mm. Abaissons la pression jusqu'à 180 mm., et admettons qu'à cette pression le manteau vapeur soit tangent à la région extérieure du plan β. Ce plan β ne touche donc pas seulement la surface réglée (L) mais encore la surface réglée (LV), de sorte que la courbe de vaporisation touche la courbe binodale au point de plissement β. Que l'on se figure donc, dans la fig. 42, outre la courbe de vaporisation 180 dessinée une partie, une courbe binodale qui touche la courbe de vaporisation en β et ait approximativement la forme de la courbe $\alpha a_1 \beta a_2$, qui coïncide en β avec la courbe binodale. Si l'on abaisse la pression jusqu'à 170 mm., le manteau vapeur traverse le plan β et touche un des plans tangents à la surface réglée (L). Ce plan tangent touche donc le manteau vapeur en un et le manteau liquide en deux points, notamment en a_1 et a_2. La courbe de vaporisation relative à cette pression est représentée par 170 sur la fig.; la courbe binodale a de nouveau à peu près la forme $\alpha a_1 \beta a_2$ et passe par les deux points a_1 et a_2. Main-

tenant les systèmes de deux couches liquides ne sont plus tous stables, puisqu'une partie de la courbe binodale est située dans le champ hétérogène. C'est ce que l'on voit sur la fig. 36 où ont été figurées, pour une pareille pression, les courbes binodale, de vaporisation et de condensation. On voit aussi que a_1 et a_2 sont deux liquides en équilibre non seulement entr'eux, mais encore avec une même vapeur a (fig. 36). Dans la fig. 42 je n'ai toutefois pas représenté cette vapeur. Abaissons la pression davantage; au commencement les nouvelles courbes gardent les formes de celles qui ont été représentées sur la fig. 36 et de la courbe de vaporisation 160 de 42. Les points b_1 et b_2 sont des points de la courbe binodale qui appartient à cette pression et qui a une forme analogue à $\alpha\, a_1\, \beta\, a_2$. Plus on abaisse la pression, plus le manteau vapeur se rapproche de la région intérieure du plan x, et à une pression de 150 mm. il y aura contact en un point de cette région. A ce moment la courbe de vaporisation passe par le point de plissement α; elle enferme complètement la courbe binodale, et les systèmes de deux couches liquides n'existent plus que dans un état d'équilibre peu stable. Pour une pression plus basse encore, p. ex. 140 mm., le manteau vapeur coupe même le plan x, et le manteau vapeur enveloppe complètement la courbe binodale. A une telle pression il n'existe plus d'états d'équilibre stables entre deux couches liquides.

Envisageons la courbe $\alpha\, b_1\, a_1\, \beta\, a_2\, b_2$. Le point α est un point de plissement de la courbe binodale relative à la pression de 150 mm. Les points b_1 et b_2 sont des points de la courbe binodale qui correspond à 160 mm.; a_1 et a_2 sont des points de la courbe binodale de 170 mm., et β est de nouveau point de plissement pour la courbe binodale 180 mm.

Puisque ces courbes binodales appartiennent à des pressions différentes, elles n'ont pas les mêmes positions; on peut pourtant admettre en général qu'elles ne s'écartent pas considérablement les unes des autres, même si la pression varie entre des limites étendues; elles coïncident donc sensiblement avec la courbe $\alpha\, b_1 a_1\, \beta\, a_2 b_2$. Si l'on voulait encore donner à cette courbe le nom de courbe binodale, on ne pourrait cependant pas oublier que les divers liquides de cette courbe n'appartiennent plus à une même pression, comme cela est bien le cas dans les figg. 35, 36, 37, 38, 39, 40 et 41. Considérant que α est un liquide critique en équilibre avec une vapeur sous 150 mm., et que b_1 et b_2 sont deux liquides coexistants, pouvant également être en équilibre avec une vapeur

mais sous 160 mm. de pression etc., on voit que l'on pourrait appeler cette courbe *„courbe binodale sous tension de vapeur propre"*. Que l'on ne se figure toutefois pas une surface avec une courbe binodale dont $\varkappa a_1 \beta a_2$ serait la projection.

En examinant la fig. 42 on reconnaît qu'au-dessous de 150 mm. il n'existe plus de champ liquide hétérogène, sauf dans un état d'équilibre peu stable. A des pressions comprises entre 150 et 180 mm. une partie de ce champ est stable, c.-à-d. que les mélanges situés dans cette région se scindent en deux couches liquides; à des pressions supérieures à 180 mm. tout le champ hétérogène est stable, et tout mélange placé dans ce champ se sépare en deux couches. Une séparation en deux couches n'est donc possible qu'à des pressions supérieures à 150 mm.

On voit aussi que deux couches ne peuvent coexister avec une vapeur qu'à des pressions comprises entre 150 et 180 mm., et qu'à chaque pression correspondent des compositions bien déterminées de ces couches et de leur vapeur. A 150 mm. comme à 180 mm. les deux couches deviennent identiques, et l'on a un liquide critique en équilibre avec une vapeur. On voit ainsi que les deux tensions critiques, c.-à-d. les tensions des deux liquides critiques $\varkappa$ et β, offrent les limites entre lesquelles deux couches liquides peuvent exister en équilibre avec une vapeur. Au-dessous de la plus petite pression critique une séparation en couches est impossible; au-dessus de la plus grande il existe des systèmes de deux couches liquides, mais aucun d'eux n'existe en présence d'une vapeur.

La fig. 42 est un exemple du cas mentionné sous 1, celui où le point de contact est situé sur un des plans de plissement. En construisant cette fig., nous avons toutefois fait quelques autres suppositions encore; en les modifiant on trouverait évidemment d'autres figures.

Considérons le second cas, celui où le manteau vapeur a un point de contact avec la surface réglée (L). Ce point peut être situé à l'intérieur ou à l'extérieur de la courbe binodale, et dans ce dernier cas il peut être situé aussi bien sur la partie convexe vers le bas que sur la partie concave dans le même sens.

Admettons d'abord que le manteau vapeur touche la surface réglée sur la partie convexe, extérieure à la ligne binodale. Partons d'une pression telle que le manteau vapeur touche le manteau liquide en un point M (fig. 43) en projection; supposons que partout ailleurs le manteau vapeur soit au-dessus du manteau liquide, donc au-dessus de la surface

réglée (L). Soit 200 mm. cette pression. En abaissant la pression p. ex. jusqu'à 190 mm., nous obtenons la courbe de vaporisation représentée par 190 sur la fig.; elle enferme évidemment la courbe de condensation relative à la même pression. La courbe binodale est extérieure à la courbe de vaporisation et située dans le champ liquide, ce qui veut dire qu'à la pression considérée tous les mélanges intérieurs à la courbe binodale se séparent en deux couches. Nous nous figurons de nouveau que cette courbe binodale coïncide à peu près avec la courbe $\alpha a_1 d_1 b_1 \beta b_2 d_2 a_2$. Abaissant davantage la pression, le manteau vapeur se rapproche de la surface réglée, qu'elle touche p. ex. à la pression de 180 mm. Soient d (fig. 43) le point de contact et $dd_1 d_2$ la génératrice de la surface réglée (L). Dans la fig. la courbe de vaporisation correspondante est représentée par 180; elle touche la courbe binodale en d_1. La courbe binodale relative à cette pression passe par les deux points d_1 et d_2 et a une forme analogue à $\alpha d_1 \beta d_2$. La courbe de condensation, non représentée sur la figure, passe évidemment par le point d. Sous cette pression tous les systèmes de deux couches de la ligne binodale peuvent encore exister à l'état d'équilibre stable, et deux de ces couches, notamment d_1 et d_2, peuvent aussi exister en contact avec une vapeur d. Par un nouvel abaissement de la pression, le manteau vapeur va couper la surface réglée et il apparaît deux plans triplement tangents. A ce moment l'allure des diverses courbes est représentée par la fig. 38. Sur la fig. 43 cette courbe de vaporisation est représentée par 170; les points a_1, a_2, b_1 et b_2 sont les mêmes que sur la fig. 38; la portion de la courbe de vaporisation qui relie les deux points a_2 et b_2 de la fig. 43 a été représentée avec une forte courbure pour la mieux distinguer de la courbe $\alpha d_1 \beta d_2$. Les équilibres possibles à la pression de 170 mm. sont les mêmes que dans la fig. 38; un examen plus détaillé est donc inutile.

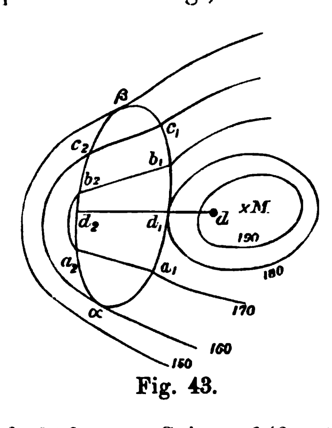


Fig. 43.

Continuons à diminuer la pression; les deux plans tritangents s'écartent l'un de l'autre, et le manteau vapeur se rapproche de plus en plus d'un des plans de plissement. Supposons qu'à une pression de 160 mm. le manteau vapeur touche la région intérieure du plan α, mais soit

encore au-dessus du plan β. La courbe de vaporisation a alors la position représentée par 160. Elle est tangente en α à la courbe $\alpha b_1 \beta b_2$ et la coupe en deux points c_1 et c_2. La courbe binodale qui appartient à cette pression passe évidemment par les points α, c_1 et c_2. Si la pression diminue encore plus, le manteau vapeur pénètre dans le plan α, et le plan tritangent disparaît du côté du point de plissement α; mais du côté du point de plissement β il est encore possible de mener un plan triplement tangent, aussi longtemps que le manteau vapeur est supérieur au plan β. Supposons que nous ayons mené, dans la fig. 43, une courbe de vaporisation entre les courbes 150 et 160; elle ne coupe $\alpha d_1 \beta d_2$ qu'en deux points situés l'un entre c_1 et β, l'autre entre c_2 et β. Ces deux points sont les points de contact du plan triplement tangent avec le manteau liquide.

Par un abaissement prolongé de la pression ces deux points se rapprochent l'un de l'autre et se confondent en β; tel sera le cas quand le manteau vapeur touche la région intérieure du plan β; la courbe de vaporisation a donc la position indiquée par 150 sur la fig. Sous cette pression il n'existe plus d'états d'équilibre stables entre deux couches liquides; seule la phase critique β est encore possible et peut coexister avec une vapeur; en abaissant la pression au-dessous de 150 mm., on fait disparaître cette phase aussi, et il ne reste plus que des états d'équilibre entre liquide et vapeur, notamment ceux des courbes de vaporisation et de condensation.

Les points de la courbe $\alpha d_1 \beta d_2$ ne donnent donc pas seulement les liquides qui peuvent être deux à deux en équilibre, mais ces liquides peuvent aussi coexister avec une vapeur. On a donc un système de trois phases: $L_1 + L_2 + V$, et comme nous maintenons constante la température c'est un système de trois phases à température constante.

Les compositions des deux couches liquides de ce système sont données par des points de la courbe $\alpha d_1 \beta d_2$. Sous une pression de 180 mm. les deux liquides d_1 et d_2 sont en équilibre avec une vapeur. Sous une pression de 170 mm. on a deux systèmes de trois phases, l'un formé par les deux couches liquides a_1 et a_2, l'autre par les couches b_1 et b_2.

Si l'on se déplace, dans la fig. 43, suivant une des branches de la courbe $\alpha d_1 \beta d_2$, de α vers β ou en sens inverse, la pression commence par s'élever et atteint en d_1 et d_2 sa valeur maxima, puis elle diminue. Les deux pressions critiques α et β sont les plus petites.

La fig. 42 représente un autre cas; là la pression atteint un minimum en x et un maximum en β.

Dans le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ à température constante, on peut en général distinguer trois cas:

1. Entre les deux pressions critiques il existe un maximum de pression.

2. Entre les deux pressions critiques il existe un minimum de pression.

3. Entre les deux pressions critiques il n'existe ni maximum ni minimum de pression.

C'est le dernier cas qui est représenté par la fig. 42, le premier par la fig. 43; je vais donner dans la suite un exemple du deuxième.

La considération de la fig. 43 nous apprend aussi les conditions pour l'existence du système de deux phases $L_1 + L_2$. A chaque température et sous chaque pression on peut imaginer toute une série de ces systèmes, mais il se peut que tous ces équilibres, ou du moins une partie, soient imparfaitement stables. Il résulte de la fig. 43 qu'à des pressions supérieures à 180 mm. tous les équilibres $L_1 + L_2$ sont stables, qu'à des pressions comprises entre 180 et 150 mm. ils sont partiellement stables, et qu'à des pressions inférieures à 150 mm. aucun de ces équilibres n'est stable.

Quant au système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ il n'existe qu'entre 150 et 180 mm. Sous des pressions inférieures à 160 mm., il ne correspond à chaque pression qu'un seul état d'équilibre, mais au-dessus de 160 mm. il y a deux états d'équilibre pour chaque pression.

Parmi tous les états d'équilibre du système de trois phases $L_1 + L_2 + V$, ceux en x et β présentent quelque chose de particulier: en ces points les deux couches liquides deviennent identiques; l'équilibre $d_2 + d_1 + d$ aussi présente une particularité que n'offrent pas les autres, notamment que la couche d_1 a une composition telle qu'elle peut être obtenue par mélange de la couche d_2 et de la vapeur d. Figurons-nous ces trois phases enfermées dans un espace fermé par un piston. Si nous abaissons le piston il doit se produire une réaction par laquelle le volume diminue. Cette réaction consistera évidemment en une disparition de vapeur, donc $d + d_2 \rightarrow d_1$. On voit ainsi que la couche d_1 se forme aux dépens de la vapeur et de la couche d_2. Aussi longtemps que les trois phases restent en présence, la pression demeure invariable. Du moment qu'une des phases disparaît, la stabilité exige que la pression

augmente. Suivant les masses de d et d_2 la réaction $d + d_2 \rightarrow d_1$ peut se terminer par l'équilibre $d + d_1$ ou par $d_2 + d_1$. Il faut donc que ces deux équilibres correspondent à une pression plus élevée que l'équilibre entre les trois phases, et l'on reconnaît à la fig. 43 qu'il en est réellement ainsi. La pression sous laquelle la réaction s'opère est de 180 mm.; si nous augmentons un peu la pression, la courbe de vaporisation 180 se sépare de la courbe $xd_1\beta d_2$, et les deux points b_1 et b_2, de même que la courbe binodale qui s'y rapporte, sont extérieurs à la courbe de vaporisation. Si les trois phases d_1, d_2 et d sont donc présentes dans des proportions telles que le complexe est représenté par un point de la portion $d_1 d_2$, il se forme deux couches liquides, c.-à-d. l'équilibre $d_1 + d_2$; mais si le point est placé sur la portion $d_1 d$, il est situé entre les courbes de vaporisation et de condensation, et l'on obtient l'équilibre $d_1 + d$.

Si l'on relève par contre le piston, il se produit la réaction $d_1 \rightarrow d + d_2$ et à une pression suffisamment basse on obtient l'équilibre $d + d_2$. On reconnaît encore qu'il en est ainsi à la fig. 43; si la pression s'abaisse jusqu'au-dessous de 180 mm., une petite portion de la courbe de vaporisation vient à la gauche de la courbe binodale (voir aussi fig. 38) et tout complexe situé sur la droite dd_2 se sépare en une vapeur et un liquide qui appartient à cette partie de la courbe de vaporisation.

Nous avons construit la fig. 43 dans l'hypothèse que le contact entre le manteau vapeur et la surface réglée (L) ait lieu sur la portion de la surface réglée convexe vers le bas. Les conditions seraient tout autres dans le cas d'un contact sur la portion concave vers le bas. Sous les pressions pour lesquelles le manteau vapeur coupe la surface réglée (L), on n'obtiendrait pas de plans tritangents; ces plans n'existeraient qu'à des pressions plus élevées. Aux points d_1 et d_2 de la courbe $xd_1\beta d_2$ on n'aurait donc plus un maximum, mais un minimum de pression. Je ne m'occuperai toutefois pas spécialement de ce cas, parce que je reviendrai dans la suite sur un cas analogue.

Considérons à présent le cas où le point de contact du manteau vapeur et de la surface réglée (L) est intérieur à la courbe binodale.

Prenons d'abord la pression assez élevée pour que le manteau vapeur soit tout entier au-dessus du manteau liquide. Dans ces conditions tous les mélanges n'existent qu'à l'état liquide. Il se peut pourtant qu'il existe une surface réglée (LV), c.-à-d. qu'il soit possible de mener des plans bitangents aux manteaux vapeur et liquide, mais dans ce cas aussi

le point de contact avec le manteau liquide est intérieur à la courbe binodale, et le liquide correspondant se sépare en deux couches. Par diminution de la pression les deux manteaux vapeur et liquide vont se toucher en un point intérieur à la courbe binodale. La tension de vapeur de ce liquide est un maximum, mais le liquide lui-même se sépare en deux couches. En abaissant davantage la pression, le manteau vapeur va se rapprocher de la surface réglée (L), et nous allons de nouveau admettre que le contact ait lieu sous une pression de 180 mm.

Dans la fig. 44 j'ai représenté par d la projection du point de contact; $d_1 d d_2$ est une génératrice de la surface réglée (L), de sorte que d_1 et d_2 sont les deux couches liquides qui peuvent être en équilibre avec la vapeur d. La courbe binodale qui correspond à cette pression passe par les deux points d_1 et d_2 et a une forme analogue à $\alpha d_1 \beta d_2$. Comparons les deux fig. 43 et 44, et spécialement les deux parties relatives à 180 mm. Dans la fig. 43 nous avons une courbe de vaporisation passant par d_1; les liquides de cette courbe peuvent exister en contact avec une vapeur; dans la fig. 44 une telle courbe de vaporisation fait complètement défaut; on a bien, il est vrai, une courbe de vaporisation passant par les points d_1 et d_2, mais, comme elle toute entière intérieure à la courbe binodale, ses liquides ne sont que peu stables ou ne le sont pas du tout; aussi ne l'ai-je pas représentée sur la fig. 44. Les deux figures diffèrent encore considérablement au point de vue de la position des trois points d, d_1 et d_2. Dans la fig. 44 la vapeur d peut être obtenue par le mélange des deux couches d_1 et d_2, et l'on obtient inversement les deux couches d_1 et d_2 par la condensation de la vapeur. Tel n'est pas le cas dans la fig. 43, où l'une des couches, notamment d_1, s'obtient par le mélange de l'autre couche d_2 avec la vapeur d.

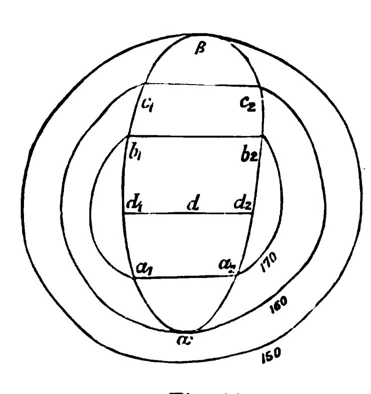


Fig. 44.

Abaissons la pression jusqu'au-dessous de 180 mm.; le manteau vapeur coupe alors la surface réglée, et il est possible de mener deux plans triplement tangents. La courbe de vaporisation se compose, dans ces conditions, du moins pour ce qui regarde les portions stables, de deux parties $a_1 b_1$ et $a_2 b_2$, représentées sur la fig. 44 avec une forte cour-

bure pour les bien distinguer de la courbe $\alpha d_1 \beta d_2$. Dans la fig. 39 les parties relatives à cette pression ont été complètement dessinées (seules les parties peu stables et instables ont été négligées); les points a_1, a_2, b_1 et b_2 sont les mêmes pour les deux figures. Diminuons davantage la pression; les deux points a_1 et a_2 se rapprochent l'un de l'autre et coïncident en α sous 160 mm. La courbe de vaporisation occupe à ce moment la position $c_1 \alpha c_2$; les deux couches c_1 et c_2 de la courbe binodale et le liquide critique α peuvent seuls coexister avec une vapeur. Un nouvel abaissement de la pression sépare d'un côté la courbe de vaporisation de la courbe $\alpha d_1 \beta d_2$, et rapproche de l'autre côté les deux points c_1 et c_2 qui coïncident en β sous la pression de 150 mm.

Si l'on compare les deux courbes $\alpha d_1 \beta d_2$, c.-à-d. les deux branches liquides du système de trois phases $L_1 + L_2 + V$, des deux figg. 43 et 44, on reconnaît une concordance parfaite. Dans toutes deux en effet nous avons entre les deux pressions critiques un équilibre avec maximum de pression. Seules les compositions des vapeurs sont totalement différentes dans les deux cas, et de là résulte aussi que les positions des courbes de vaporisation et de condensation sont tout à fait différentes.

La fig. 45 représente un tout autre cas; là il existe un minimum de tension entre les deux pressions critiques. Cela est possible de plusieurs manières; je n'en considérerai toutefois qu'une seule. Supposons de nouveau que le contact entre le manteau vapeur et la surface réglée ait lieu à l'intérieur de la courbe binodale, et qu'en outre les deux surfaces s'entrecoupent. Nous obtenons alors une figure dans le genre de 40, où m est le point de contact et où a_1 et a_2 sont les deux couches qui peuvent être en équilibre avec cette vapeur. La courbe de vaporisation se compose des deux branches $t_1 a_2 v_1$ et $r_1 a_1 s_1$, la courbe de condensation des deux branches tmv et rms. Dans la fig. 45 je n'ai emprunté à la fig. 40 que les points a_2, m et a_1 ainsi que les deux branches de la courbe de vaporisation. La pression est encore une fois de 180 mm. Examinons à présent ce qui

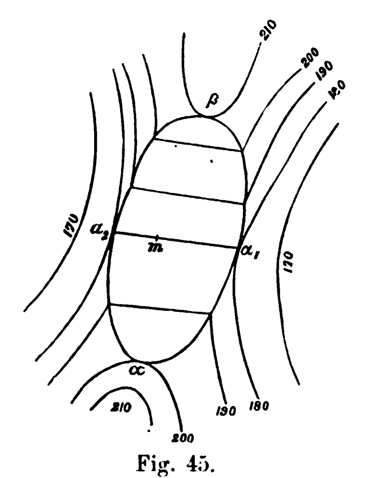


Fig. 45.

arrive quand nous modifions la pression. Abaissons-là d'abord jusqu'à 170 mm. Ainsi que je l'ai déduit précédemment, la courbe de vaporisation s'éloigne de la courbe de condensation; de plus, les deux branches de la courbe de vaporisation de la fig. 40 s'écartent l'une de l'autre, et prennent la position indiquée par 170 sur la fig. 45. La courbe binodale correspondant à cette pression, de forme analogue à $x a_1 \beta a_2$, ne donne plus que des liquides peu stables, puisqu'elle est située ou bien dans le champ vapeur, ou bien dans le champ hétérogène dans lequel il y a séparation en liquide et vapeur.

Elevons maintenant la pression jusqu'au dessus de 180 mm ; les deux branches de la courbe de vaporisation se rapprochent des deux branches de la courbe de condensation (fig. 40), et prennent les positions 190 de la fig. 45. Pour ce qui regarde les portions stables, la courbe de vaporisation se compose alors de quatre branches, qui aboutissent chacune en un point de la courbe $x a_1 \beta a_2$. Les points conjugués ont été réunis par une génératrice. Sous la pression de 190 mm., il y a donc deux équilibres $L_1 + L_2 + V$. Si nous élevons davantage la pression, nous obtenons la courbe de vaporisation 200, dont une des branches est tangente en x à la courbe $x a_1 \beta a_2$ tandis que l'autre la coupe en deux points voisins de β. Une augmentation prolongée de la pression fait que la courbe de vaporisation se compose de deux branches dont l'une est toute entière en dehors de la courbe $x a_1 \beta a_2$, tandis que l'autre la touche en β. On voit que dans ce cas les équilibres $L_1 + L_2 + V$ ne sont possibles qu'au-dessus de 180 mm. et au-dessous de 210 mm. Les deux pressions critiques sont ici 200 (x) et 210 mm. (β), de sorte que la pression 180 mm. est un minimum.

Si nous comparons entr'eux les équilibres $L_1 + L_2 + V$ des figg. 42, 43, 44 et 45, nous observons ce qui suit. Dans le cas de la fig. 42, il n'existe ni maximum ni minimum de pression entre les deux pressions critiques ou de plissement; les figg. 43 et 44 présentent un maximum, et la fig. 45 un minimum de pression.

Dans ce qui précède je n'ai considéré que quelques-uns des nombreux cas possibles; j'ai toujours admis d'ailleurs que ni la courbe binodale, ni aucune des autres courbes n'aboutissaient à un ou plusieurs côtés du triangle. Je laisse au lecteur le soin de trouver lui-même quelles modifications nos considérations et nos figures subiraient dans ces autres cas.

C. *Influence de la température sur la position des courbes de vaporisation et de condensation.*

Nous venons de voir l'influence d'un changement de pression sur la position des courbes binodale, de vaporisation et de condensation. Des considérations analogues s'appliquent à un changement de la température; à la place de l'équation (64) nous obtenons p. ex. pour équation différentielle de la courbe de vaporisation sous pression constante:

$$[r_1(x_1-x)+s_1(y_1-y)]\,dx_1+[s_1(x_1-x)+t_1(y_1-y)]\,dy_1=-\eta_{1\cdot 0}\,dT,$$

où

$$-\eta_{1\,0}=\eta-\eta_1+(x_1-x)\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}+(y_1-y)\frac{\partial\eta_1}{\partial y_1},$$

et de cette équation on peut déduire des conséquences analogues à celles que nous avons tirées de (64). J'abandonne toutefois cette question au lecteur.

On peut aussi considérer le système des trois phases $L_1 + L_2 + V$ sous pression constante; si nous appelons encore critique la température à laquelle deux couches liquides deviennent identiques, on peut de nouveau distinguer trois cas, savoir:

1. Entre les deux températures critiques la température atteint un maximum.

2. Entre les deux températures critiques la température atteint un minimum.

3. Entre les deux températures critiques il n'y a ni maximum ni minimum.

Je laisse encore au lecteur le soin d'examiner ces cas.

D. *Le système des trois phases $L_1 + L_2 + V$.*

Nous venons de voir que nous pouvons considérér de deux manières le système des trois phases $L_1 + L_2 + V$: à température constante et pression variable ou sous pression constante et à température variable.

Considérons le d'abord à température constante. Nous avons vu que les compositions des trois phases, notamment des deux phases liquides L_1 et L_2 et de la phase vapeur V, sont données par les trois points de contact d'un plan triplement tangent à la surface ζ. Les deux points de

contact avec le manteau liquide a_1 et a_2 donnent les compositions des deux couches liquides L_1 et L_2, et le point de contact a avec le manteau vapeur donne la composition de la phase vapeur V.

Maintenons constante la température et faisons varier la pression. Les deux manteaux de la surface ζ se déplacent, ainsi que les projections des trois points de contact. Par variation de pression à température constante, les trois points a_1, a_2 et a décrivent donc trois courbes, représentées fig. 46 par $\varkappa_1\, a_1\, b_1\, \beta_1$, $\varkappa_1\, a_2\, b_2\, \beta_1$ et $\varkappa\, a\, b\, \beta$. Cela veut dire qu'à une pression déterminée deux couches de composition a_1 et a_2 peuvent être en équilibre entr'elles et avec une vapeur de composition a; à une autre pression on a deux autres couches liquides, p. ex. b_1 et b_2, en équilibre avec une vapeur b et ainsi de suite. En $\varkappa_1$ les deux couches deviennent identiques et constituent une phase critique; cette solution critique est en équilibre avec la vapeur $\varkappa$ sous une pression déterminée, notamment la pression critique. De même la vapeur β peut être en équilibre avec la solution critique β_1, également sous une pression critique (une autre toutefois qu'en $\varkappa$).

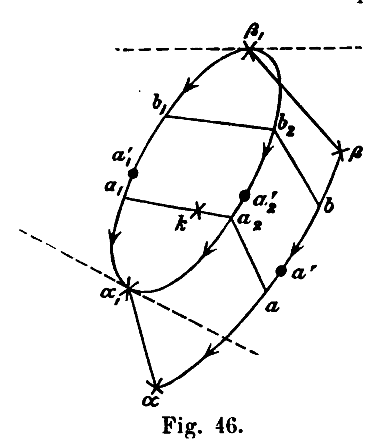


Fig. 46.

Les compositions des trois phases du système $L_1 + L_2 + V$ sont donc données par les trois courbes. A la courbe $\varkappa\, a\, b\, \beta$, donnant les compositions des vapeurs qui peuvent être en équilibre avec deux couches liquides, on pourrait donner le nom de *„courbe des vapeurs du système de trois phases"*, et aux deux autres courbes le nom de *„courbes de liquides du système de trois phases."*

J'ai déjà fait remarquer que ces courbes de liquides du système de trois phases ne coïncident pas avec les courbes binodales, mais en diffèrent quelque peu. Pour une courbe binodale la température et la pression sont constantes; pour les courbes de liquides ici considérées la température est encore constante, il est vrai, mais la pression varie de point en point. En général l'influence d'une variation de pression sur la position des courbes binodales est toutefois si petite que les diverses courbes binodales, se rapportant à des pressions différentes, ne s'écartent que fort peu les unes des autres, si l'on fait du moins varier

la pression entre des limites pas trop étendues. Il résulte de là qu'en général une courbe de liquides du système des trois phases coïncide sensiblement avec une des courbes binodales, de sorte qu'on peut lui donner le nom de „*courbe binodale sous pression propre.*"

Nous avons vu aussi que, pour ce qui regarde la variation de la pression le long de la courbe binodale sous pression propre, il y a trois cas principaux possibles. Si nous donnons notamment le nom de pressions critiques aux tensions de vapeur des deux phases critiques α_1 et β_1 (fig. 46), il se peut:

1. Qu'entre les deux pressions critiques il ne se présente ni maximum ni minimum de tension de vapeur.

2. Qu'entre les deux pressions critiques il se présente un maximum de tension.

3. Qu'entre les deux pressions critiques il se présente un minimum de tension de vapeur.

Considérons d'abord le premier cas, et supposons pour donner un exemple que la pression en α_1 soit plus grande qu'en β_1, de sorte que le long de la courbe binodale sous pression propre la pression augmente dans le sens des flèches.

Prenons les deux couches a_1 et a_2 de la fig. 46; sous une pression déterminée elles peuvent être en équilibre avec une vapeur, dont la composition est donnée par a. Quelle doit être maintenant la position du point a par rapport à celle de la droite $a_1\,a_2$? Sur la fig. 46 j'ai placé le point a du même côté de la droite $a_1\,a_2$ que le point de plissement α_1, c.-à-d. du côté de la droite $a_1\,a_2$ où la pression augmente le long de la ligne binodale. On reconnaît de la manière suivante que tel sera généralement le cas. Figurons-nous notamment que les deux couches a_1 et a_2 soient enfermées sous un piston, et supposons que la composition de ce complexe soit représentée (fig. 46) par le point k de la droite $a_1\,a_2$. Relevons maintenant quelque peu le piston; en général cette augmentation de volume sera accompagnée d'une formation de vapeur et les compositions des deux couches seront tant soit peu modifiées. Sur la fig. 46 elles ne seront donc plus représentées par les deux points a_1 et a_2, mais par deux autres points de la courbe $\alpha_1\,a_1\,b_1\,\beta_1\,b_2\,a_2$, très voisins il est vrai des premiers Pour trouver la situation de ces deux nouveaux points nous remarquons que par le relèvement du piston la pression doit diminuer. Comme nous avons admis qu'à partir des deux points a_1 et a_2 la pression augmente vers α_1 et diminue vers β_1,

nous voyons que les deux points se sont déplacés vers β_1. Admettons que les nouvelles couches soient représentées par a'_1 et a'_2. Comme les deux couches a'_1 et a'_2 avec leur vapeur sont issues du complexe k, ce dernier point doit être intérieur au triangle dont les sommets sont a'_2, a'_1 et le point qui donne la composition de la nouvelle vapeur. Ce dernier point doit donc être situé du même côté de la droite $a'_1 a'_2$ que le point de plissement α, et la vapeur peut donc avoir la composition indiquée par a' sur la fig. On obtient ainsi que les deux couches a'_1 et a'_2 peuvent être en équilibre avec la vapeur a'; à une pression plus élevée les deux couches a_1 et a_2 sont en équilibre avec la vapeur a, et à une pression plus basse les deux couches b_1 et b_2 sont en équilibre avec une vapeur b.

On peut donc dire que *la phase vapeur qui est en équilibre avec deux couches liquides a une composition telle qu'elle est représentée par un point situé, par rapport à la droite qui joint les deux couches, du côté où la pression augmente le long de la courbe binodale.*

En dessinant la fig. 46, nous avons admis que la courbe des vapeurs $\alpha ab\beta$ est tout entière extérieure à la courbe des liquides; on conçoit pourtant aisément qu'elle peut la couper. Imaginons p. ex. que le point β soit intérieur à la courbe binodale, et laissons le point α où nous l'avons placé; les deux courbes doivent alors se couper en un point. Ce point d'intersection n'a toutefois aucune signification particulière; il exprime tout simplement que, parmi toutes les phases vapeur qui peuvent être en équilibre avec deux couches liquides, il y en a par hasard une qui a la même composition qu'une des couches liquides. Cette vapeur n'est toutefois pas en équilibre avec cette couche de même composition, mais avec deux couches quelconques.

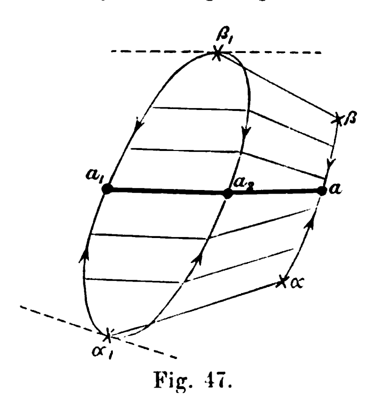


Fig. 47.

Considérons à présent le deuxième cas, celui où existe un maximum de tension entre les deux pressions critiques. Ce cas est représenté fig. 47. La courbe $\alpha_1 a_1 \beta_1 a_2$ est de nouveau la courbe binodale sous pression propre, et $\alpha a \beta$ la courbe des vapeurs. La pression augmente dans la direction des flèches, de sorte que le

système des trois phases $a_1 + a_2 + a$ correspond à un maximum de pression. Ainsi que nous l'avons vu plus haut, ces trois phases doivent être indiquées par trois points sur une même droite.

Dans la fig. 47 j'ai admis que la phase vapeur a a une composition telle que l'on peut obtenir une des couches, notamment a_2, par un mélange de la vapeur avec l'autre couche; il est vrai que j'aurais pu placer le point a tout aussi bien entre les points a_1 et a_2, en quel cas la vapeur résulterait d'un mélange des deux couches.

Tout comme sur la fig. 46, j'ai relié sur la fig. 47 les phases coexistantes, notamment les deux phases liquides entr'elles et l'une d'elles avec la vapeur. Pour ce qui regarde la position des phases vapeur, la fig. 47 nous apprend, conformément à ce que nous en avons déjà dit, que chacune d'elles est située, par rapport à la droite qui joint les couches liquides coexistantes, du côté où la pression augmente.

Examinons enfin le troisième cas, où se présente un minimum de tension de vapeur entre les pressions critiques. Ce cas est représenté fig. 48; on voit aisément que la pression doit augmenter dans le sens des flèches. Le système de trois phases $a_1 + a_2 + a$ correspond au minimum de tension, de sorte que les points a_1, a_2 et a sont situés sur une même ligne droite; ici encore le point a peut être situé entre les deux points a_1 et a_2. De nouveau j'ai relié les phases correspondantes, et l'on voit encore une fois que la composition de chaque phase vapeur est représentée par un point situé, par rapport à la droite qui joint les deux couches liquides, du côté où la tension de vapeur augmente.

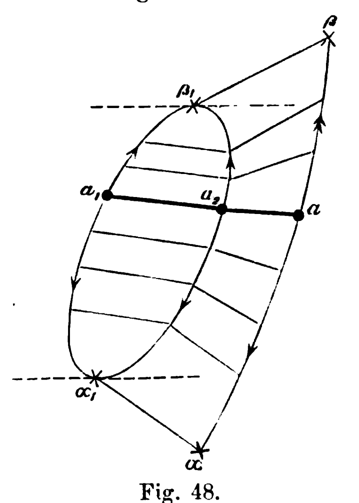


Fig. 48.

Comparons maintenant entr'eux les cas des figg. 46, 47 et 48. Menons à cet effet des tangentes aux points de plissement et comparons les positions des courbes des vapeurs avec celles des courbes de liquides. La courbe des liquides est toujours comprise entre les deux tangentes aux points α_1 et β_1; mais la position de la courbe des vapeurs par rapport à ces tangentes est différente sur les trois figures. On peut dire que dans le cas où le système de trois phases

$L_1 + L_2 + V$ ne présente ni maximum ni minimum de tension de vapeur, la courbe des vapeurs est déplacée, par rapport à la courbe des liquides, dans le sens des pressions croissantes (fig. 46). Si le système des trois phases $L_1 + L_2 + V$ présente un maximum de tension (fig. 47), la courbe des vapeurs est comprimée par rapport à la courbe des liquides, et dans le cas de la fig. 48, où le système des trois phases offre un minimum de tension, la courbe des vapeurs est étirée par rapport à la courbe des liquides.

Des trois cas des figg. 46, 47 et 48 on peut maintenant déduire plusieurs cas particuliers. Prenons p. ex. la fig. 46. Pour la construire nous avons admis que la courbe binodale sous pression propre ne s'étendait pas jusqu'à un des côtés du triangle. Si tel est bien le cas, on obtient une figure comme 49, où la courbe binodale sous pression propre aboutit aux deux points c_1 et c_2 du côté E—Ph; la courbe des vapeurs se termine aussi sur ce côté en c.

On voit que les deux couches binaires c_1 et c_2 sont en équilibre avec une vapeur binaire de composition c. Supposons que la fig. 49 ait été dessinée pour une température de 56,5° et se rapporte au système E = eau, Ac = acétone et Ph = phénol. Ainsi que je l'ai communiqué dans un travail expérimental précédent [1]), la vapeur en équilibre avec les deux couches c_1 et c_2, qui ne contiennent que de l'eau et du phénol à 56,5°, a une composition représentée par c. Dans un prochain travail expérimental, plus détaillé, on verra qu'à 56,5° la courbe binodale sous pression propre à une allure représentée schématiquement par $c_1\, \alpha_1\, c_2$, avec un point de plissement en α_1. Le long de cette courbe la pression augmente dans le sens des flèches, c.-à-d. de c_1 et c_2 vers α_1. En c_1 et c_2 la tension de vapeur est de 126 mm. et elle augmente dans le sens de α_1 jusqu'au-dessus de 300 mm. La courbe des vapeurs a à peu près la position $c\alpha$; la vapeur en

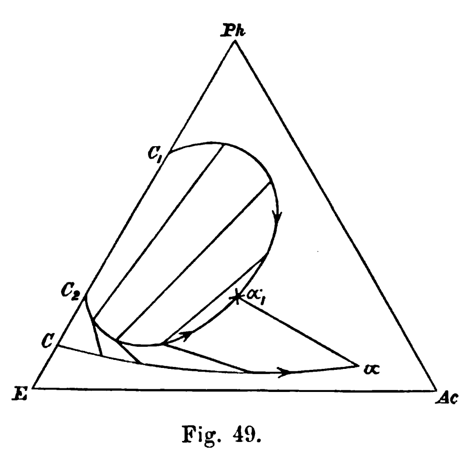


Fig. 49.

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 275, 1901.

équilibre avec deux couches liquides ne contient que peu de phénol, de sorte qu'elle est toute entière au-dessous de la courbe binodale sous pression propre. (Il se pourrait que la courbe $c\,\alpha$ coupe la courbe $c_2\,\alpha_1$ en deux points très voisins, mais les analyses des vapeurs n'étaient pas suffisamment précises pour établir ce fait avec certitude). La vapeur contient toutefois une forte proportion d'acétone, notamment beaucoup plus que les deux couches avec lesquelles elle est en équilibre. Il s'ensuit que les vapeurs sont situées, comme l'indique la fig. 49, par rapport aux droites de jonction des phases coexistantes, du côté où la pression augmente. On voit que cela est d'accord avec nos précédentes déductions.

Il peut évidemment arriver qu'une courbe binodale sous pression propre aboutisse à deux des côtés du triangle; ainsi que je l'ai déjà communiqué dans un précédent travail (l. c. p. 367), tel est le cas dans le système eau—phénol—aniline. Il va de soi que dans ces circonstances la courbe des vapeurs se termine aussi à ces deux côtés.

Nous venons de traiter les trois cas principaux qui peuvent se présenter dans l'étude du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$. Nous avons établi où doit être placée, par rapport à la droite qui joint les deux couches liquides, la vapeur qui peut être en équilibre avec ces deux couches, et nous avons par là déduit les figures précédentes. Nous allons examiner à présent dans quelle direction un changement de pression modifie la composition des trois phases.

Nous avons trouvé précédemment les conditions suivantes pour l'équilibre entre un liquide et sa vapeur:

$$\zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} = \zeta - x \frac{\partial \zeta}{\partial x} - y \frac{\partial \zeta}{\partial y}, \quad \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \zeta}{\partial x} \text{ et } \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} = \frac{\partial \zeta}{\partial y}.$$

Pour le système des trois phases $L_1 + L_2 + V$ on a donc, comme on le reconnaît aisément, les équations suivantes:

$$\left.\begin{array}{l} \zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} = \zeta_2 - x_2 \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} - y_2 \frac{\partial \zeta_2}{\partial y_2} = \zeta - x \frac{\partial \zeta}{\partial x} - y \frac{\partial \zeta}{\partial y} \\ \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} = \frac{\partial \zeta}{\partial x} \qquad \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial y_2} = \frac{\partial \zeta}{\partial y} \end{array}\right\} . \quad (74)$$

Pour trouver la composition des phases du système $L_1 + L_2 + V$,

on peut aussi mener un plan triplement tangent. Nommant $(x_1 y_1)$, $(x_2 y_2)$ et (xy) les trois points de contact avec la surface ζ, on trouve que ces coordonnées doivent satisfaire aux six équations précédentes. La position de ces trois points: $(x_1 y_1) = L_1$, $(x_2 y_2) = L_2$ et $(xy) = V$ peut encore être considérée comme une fonction de la pression P tandis qu'on considère la température comme constante, ainsi que nous l'avons fait précédemment. Dès équations (74) on déduit alors:

$$\left.\begin{array}{l}[r(x-x_1)+s(y-y_1)]dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]dy=V_{0\cdot 1}dP \\ [r(x-x_2)+s(y-y_2)]dx+[s(x-x_2)+t(y-y_2)]dy=V_{0\cdot 2}dP\end{array}\right\}, \quad (75)$$

où

$$V_{0\cdot 1} = V - V_1 + (x_1 - x)\frac{\partial V}{\partial x} + (y_1 - y)\frac{\partial V}{\partial y},$$

et

$$V_{0\cdot 2} = V - V_2 + (x_2 - x)\frac{\partial V}{\partial x} + (y_2 - y)\frac{\partial V}{\partial y}.$$

Des deux équations (75) nous pouvons tirer les valeurs de dx et dy; nous commencerons toutefois par leur donner une forme plus simple. Prenons p. ex. pour axe des x la droite réunissant les deux points qui donnent les compositions des deux couches, c.-à-d. la droite $L_1 L_2$; comme direction positive nous prendrons celle de L_1 vers L_2, de sorte que $x_2 > x_1$. Prenons comme axe des y une droite perpendiculaire à l'axe des x, et choisissons comme direction positive celle où est située le point V. Dans la fig. 50 j'ai dessiné quatre triangles, les points 1 et 2 donnent les compositions des deux couches liquides, ou les projections des points de contact avec le manteau liquide; le point V donne la composition de la vapeur ou la projection du point de contact avec le manteau vapeur. Dans chacun des quatre triangles nous prenons donc comme axe des x la droite 1—2 dans la direction de 1 vers 2; dans le triangle I la direction positive de l'axe des y est celle de B vers A, et il en est de même pour le triangle IV; mais chez les trian gles II et III on doit prendre pour direction positive de l'axe des y la direction de B vers C.

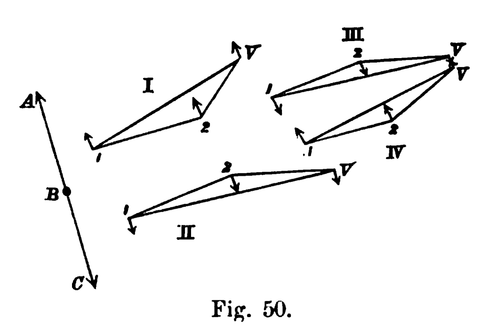


Fig. 50.

Puisque l'axe des x passe par les deux points 1 et 2 on a $y_1 = 0$ et $y_2 = 0$, de sorte que les deux équations (75) donnent:

$$\left.\begin{array}{l}[r(x-x_1)+sy]\,dx+[s(x-x_1)+ty]\,dy=V_{0\cdot1}\,dP\\ [r(x-x_2)+sy]\,dx+[s(x-x_2)+ty]\,dy=V_{0\cdot2}\,dP\end{array}\right\}. \quad (76)$$

Ces équations peuvent encore s'écrire:

$$\left.\begin{array}{l}y(x_2-x_1)(rdx+sdy)=y(V_{0\cdot1}-V_{0\cdot2})dP\\ y(x_2-x_1)(sdx+tdy)=[(x-x_1)V_{0\cdot2}-(x-x_2)V_{0\cdot1}]dP\end{array}\right\}, \quad (77)$$

d'où l'on déduit, en posant $rt-s^2=f$,

$$\left.\begin{array}{l}y(x_2-x_1)f\dfrac{dx}{dP}=[s(x-x_2)+ty]V_{0\cdot1}-[s(x-x_1)+ty]V_{0\cdot2}\\ y(x_2-x_1)f\dfrac{dy}{dP}=-[r(x-x_2)+sy]V_{0\cdot1}+[r(x-x_1)+sy]V_{0\cdot2}\end{array}\right\}. \quad (78)$$

A l'aide des valeurs de $V_{0\cdot1}$ et $V_{0\cdot2}$, où l'on doit d'abord poser $y_1=y_2=0$, on trouve

$$\left.\begin{array}{l}y(x_2-x_1)f\dfrac{dy}{dP}=r[(x_2-x_1)V+(x-x_2)V_1+(x_1-x)V_2]+\\ \qquad y\left[s\left\{V_1-V_2+(x_2-x_1)\dfrac{\partial V}{\partial x}\right\}-r(x_2-x_1)\dfrac{\partial V}{\partial y}\right]\end{array}\right\}. \quad (79)$$

Cette équation permet d'examiner dans quelle direction, parallèle à la droite AC, le point V de la fig. 50 se déplace par changement de pression. L'expression $rt-s^2$ est positive; y aussi est toujours positif, de sorte que le signe de $\dfrac{dy}{dP}$ est le même que celui du second membre de l'équation (79). Si le second membre est positif, le point V se déplace donc, par augmentation de pression, dans le sens des y positifs, c.-à-d. de B vers A pour les triangles I et IV, et de B vers C pour les deux autres. Dans le cas où le second membre de l'équation (79) est négatif, les points V se déplacent en sens contraire. Si le second membre de l'équation (79) est nul, on a aussi $\dfrac{dy}{dP}=0$, et le point V ne se déplace plus, par changement de pression, parallèlement à la droite AC; mais,

comme en général $\frac{dx}{dP}$ n'est pas nul, le point V ne peut se déplacer que suivant la droite 1—2, de sorte que la courbe des vapeurs doit avoir en ce point un élement commun avec la droite qui relie les deux couches liquides 1 et 2. Ce cas n'a pas été considéré dans une des figg. précédentes 46, 47, 48 ou 49.

Supposons que les trois points 1, 2 et V soient situés sur une même droite; alors $y=0$ et le second membre de l'equation (79) devient

$$r\left[(x_2-x_1)V+(x-x_2)V_1+(x_1-x)V_2\right].$$

L'expression multipliée par r est maintenant le changement de volume qui accompagne la formation d'une quantité x_2-x_1 de vapeur. par une réaction entre les deux couches liquides; le second membre est donc positif, et il sera généralement encore positif quand les trois points 1, 2 et V ne sont placés qu'approximativement en ligne droite. Si les trois points sont en ligne droite il résulte de (79) que $\frac{dy}{dP}=0$, et la pression doit être un maximum ou un minimum. Ce cas est fourni par les points a_1, a_3 et a des figg. 47 et 48.

Considérons à présent les triangles de la fig. 50, et supposons que le point V ne s'écarte pas beaucoup de la droite 1—2; y est alors très petit, de sorte que le second membre de l'équation 79 est positif. Il s'ensuit que $\frac{dy}{dP}$ aussi est positif, de sorte que le point V doit se déplacer, par augmentation de pression, dans la direction des y croissants. Sur la fig. 50, la direction de ce mouvement a été représentée par une flèche. Les points V des deux triangles I et II s'écartent donc l'un de l'autre, tandis que ceux des triangles III et IV se rapprochent.

Nous n'avons toutefois considéré que les mouvements de V perpendiculaires à la droite 1—2; ils ont évidemment aussi un mouvement parallèle à cette droite, déterminé par $\frac{dx}{dP}$. Mais nous pouvons établir directement la direction de la courbe des vapeurs au point V, en tirant $\frac{dy}{dx}$ des deux équations (78). On trouve ainsi:

$$\frac{dy}{dx}=-\frac{r(x_1-x_2)\left(V-y\frac{\partial V}{\partial y}\right)-[r(x-x_2)+sy]V_1+[r(x-x_1)+sy]V_2+sy(x_1-x_2)\frac{\partial V}{\partial x}}{s(x_1-x_2)\left(V-y\frac{\partial V}{\partial y}\right)-[s(x-x_2)+ty]V_1+[s(x-x_1)+ty]V_2+ty](x_1-x_2)\frac{\partial V}{\partial x}}$$

Si les trois points sont de nouveau placés en ligne droite, $y=0$ et l'on obtient

$$\frac{dy}{dx}=-\frac{r}{s}, \qquad (80)$$

de sorte que la direction de la courbe vapeur est parfaitement déterminée. Si le point V n'est situé qu'approximativement sur la droite 1—2, y est petit et si l'on néglige les termes en y on retrouve la formule (80); cette formule peut donc encore s'appliquer approximativement au cas où V est tout près de la droite 1—2. Comme en général r et s ne sont ni nuls ni infiniment grands, $\frac{dy}{dx}$ a en général une valeur finie.

On peut donc dire que

„Si les trois sommets d'un triangle de trois phases sont placés sensiblement en ligne droite, le point vapeur s'éloigne, par augmentation de pression, du côté opposé du triangle."

Nous avons encore à nous occuper du mouvement des deux sommets liquides du triangle des trois phases. Admettons à cet effet que l'indice 2 signifie la phase vapeur et que les lettres affectées de l'indice 1 ainsi que celles sans indice se rapportent aux deux couches liquides. Supposons encore $x>x_1$, comme nous l'avons admis dans la fig. 50. Dans l'équation (79) x_1-x est donc négatif, et comme V_2 est le volume de la vapeur on voit que le second membre de l'équation (79) est négatif, du moins aussi longtemps que les trois sommets du triangle sont à peu près en ligne droite. Nous trouvons ainsi: $\frac{dy}{dP}$ est négatif. L'équation (80) nous apprend de nouveau que $\frac{dy}{dx}$ n'est ni nul ni infiniment grand. Le point sans indice, dans ce cas un point liquide, se rapproche donc par

augmentation de pression du côté opposé du triangle, ce que l'on peut encore exprimer comme suit: par augmentation de pression le point liquide se déplace, par rapport à la génératrice qui relie les deux points liquides, du côté où est situé le point vapeur. Dans les quatre triangles de la fig. 50 j'ai pris $x > x_1$. On pourrait toutefois prendre $x < x_1$; tel serait le cas si dans le triangle le point V était le plus rapproché de la droite ABC. Alors le second membre de l'équation (79) devient positif, donc aussi $\frac{dy}{dP}$. Nous déduisons ainsi de nouveau qu'un point liquide se déplace, par augmentation de pression, dans un sens tel qu'il vient se placer, par rapport à la génératrice qui relie les deux points liquides, du côté où est situé le point vapeur.

Le mouvement des deux points liquides est donc également connu, et si nous représentons par L—L la génératrice qui relie les deux couches liquides du triangle, nous avons la règle suivante:

„*Si les trois sommets du triangle représentant le système des trois phases sont à peu près en ligne droite, une augmentation de la pression déplace les deux points liquides dans un sens tel qu'ils viennent se placer, par rapport au côté L—L du triangle, du côté où est situé le point vapeur.*"

De la même manière que nous avons trouvé que dans la fig. 50 les points vapeur V des triangles se déplacent dans la direction des flèches, nous pouvons nous servir du résultat obtenu pour trouver la direction du mouvement des deux points liquides. Prenons p. ex. le point 2; par augmentation de pression il doit s'éloigner de la droite 1—2 du côté où est situé le point V. Le point 2 se meut donc dans la direction indiquée par la flèche. (Nous ne considérons notamment que le mouvement suivant la droite ABC). On trouve de même que la flèche indique le sens du mouvement du point 1.

Considérons d'abord les deux triangles III et IV de la fig. 50. On voit que par augmentatiou de pression ils se rapprochent l'un de l'autre et coïncident sous une certaine pression, pour laquelle les trois sommets seront en ligne droite. Tel est le cas de la fig. 47; sur cette fig. on voit notamment que les deux triangles tournent leurs points vapeur l'un vers l'autre, comme cela est le cas pour les deux triangles III et IV de la fig. 50. On voit aussi qu'au moment où les deux triangles III et IV coïncident, la pression atteint un maximum. Un pareil cas peut se présenter, comme nous venons de le voir, lorsque le manteau vapeur touche

la surface réglée du manteau liquide sur la partie convexe vers le bas. En examinant les deux triangles I et II, on reconnaît que par augmentation de pression ils s'écartent l'un de l'autre; c'est donc par diminution de pression qu'ils se rapprochent et finissent par coïncider. La pression atteint à ce moment un minimum. Cela est d'accord, comme on voit, avec la position des triangles dans le voisinage de la droite $a_1 a_2 a$ de la fig. 48, où existe également un minimum de pression. Nous avons vu précédemment que ce cas peut se présenter quand le manteau vapeur touche la surface réglée du manteau liquide sur la partie concave vers le bas. Les figg. 46, 47 et 48 ont été dessinées dans l'hypothèse d'une température constante. Si l'on modifie quelque peu la température, les courbes des trois figures changeront aussi un peu de position.

Pour le voir nous revenons aux équations (74). Si nous changeons non seulement la pression, mais encore la température, nous déduisons:

$$\left.\begin{aligned}
&-(r_1x_1+s_1y_1)dx_1-(s_1x_1+t_1y_1)dy_1+(rx+sy)dx+(sx+ty)dy\\
&=\left[\eta_1-\eta-x_1\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}+x\frac{\partial\eta}{\partial x}-y_1\frac{\partial\eta_1}{\partial y_1}+y\frac{\partial\eta}{\partial y}\right]dT+\\
&\qquad+\left[V-V_1-x\frac{\partial V}{\partial x}+x_1\frac{\partial V_1}{\partial x_1}-y\frac{\partial V}{\partial y}+y_1\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right]dP\\
&r_1dx_1+s_1dy_1-r\,dx-s\,dy=\left[\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}-\frac{\partial\eta}{\partial x}\right]dT+\left[\frac{\partial V}{\partial x}-\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right]dP\\
&s_1dx_1+t_1dy_1-s\,dx-t\,dy=\left[\frac{\partial\eta_1}{\partial y_1}-\frac{\partial\eta}{\partial y}\right]dT+\left[\frac{\partial V}{\partial y}-\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right]dP
\end{aligned}\right\}\quad(81)$$

et à ces équations nous pouvons en ajouter encore trois autres où les indices 1 sont remplacés par 2. En tout nous obtenons ainsi six équations entre les huit variables x, y, x_1, x_2, y_1, y_2, P et T.

Multipliant la seconde des équations (81) par x_1 et la troisième par y_1, et additionnant ensuite membre à membre les trois équations, on trouve

$$\begin{aligned}&[r(x-x_1)+s(y-y_1)dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)dy=\\&\qquad=-\eta_{0\cdot1}\,dT+V_{0\cdot1}\,dP.\end{aligned}\quad(82)$$

De même, en nous servant des équations (81) où les indices 1 ont été remplacés par 2, nous obtenons:

$$\begin{aligned}&[r(x-x_2)+s(y-y_2)]\,dx+[s(x-x_2)+t(y-y_2)]\,dy=\\&\qquad=-\eta_{0\cdot2}\,dT+V_{0\cdot2}\,dP.\end{aligned}\quad(83)$$

Ces deux équations (82) et (83) s'appliquent à la courbe des vapeurs; pour chacune des deux courbes de liquides du système des trois phases on déduirait deux équations analogues.

Du moment que dP et dT sont connus, les équations (82) et (83) permettent de déterminer dx et dy, et l'on peut trouver de même dx_1, dy_1, dx_2 et dy_2; le déplacement du point vapeur et ceux des deux points liquides sont donc connus pour toute variation déterminée de la pression et de la température.

Considérons le point de plissement $\varkappa_1$ des figg. 46, 47 et 48. A la température admise T et sous une pression déterminée P, la solution critique qu'elle représente est en équilibre avec la vapeur $\varkappa$. Passons de la température T à $T+dT$; le liquide critique $\varkappa_1$ et la vapeur $\varkappa$ changent tant soit peu de composition, et de P qu'elle était la pression devient $P+dP$. On peut se demander quelle est maintenant la valeur de $\frac{dP}{dT}$. Dans un prochain travail sur la courbe de plissement j'examinerai cette question de plus près.

Dans le système des trois phases L_1+L_2+V il peut aussi se présenter un maximum ou un minimum de pression. (Dans le cas de la fig. 47 la pression est un maximum; elle est un minimum dans fig. 48). Passons de la température T à $T+dT$; le maximum ou minimum de pression dans le système L_1+L_2+V se modifie alors de la quantité dP. Les équations (81) déterminent maintenant la valeur de $\frac{dP}{dT}$, si l'on y ajoute encore la condition que les trois points, qui déterminent aux températures T et $T+dT$ les compositions des trois phases du système L_1+L_2+V, doivent être situés en ligne droite. On trouve:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{(y_1-y_2)\eta-(y-y_2)\eta_1+(y-y_1)\eta_2}{(y_1-y_2)V-(y-y_2)V_1+(y-y_1)V_2}. \qquad (84)$$

Le numérateur est l'augmentation d'entropie qui accompagne la réaction entre les deux phases; le dénominateur donne l'augmentation de volume. Appelant ΔQ la quantité de chaleur que l'on doit apporter et ΔV l'augmentation de volume, nous pouvons écrire l'équation (84) sous la forme:

$$T\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta Q}{\Delta V}. \qquad (85)$$

Comme en général ΔV est positif pour des valeurs positives de ΔQ, on déduit de là que

„Par élévation de température la pression maxima ou minima d'un système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ va en augmentant."

Nous n'avons considéré jusqu'ici le système des trois phases $L_1 + L_2 + V$ qu'à température constante; on pourrait aussi l'examiner sous pression constante. Mais le lecteur verra aisément lui-même quels changements les considérations précédentes subiraient dans ce cas.

E. *La distillation.*

Au chapitre II F j'ai traité la distillation des mélanges ternaires qui restent homogènes pendant l'opération; je vais à présent examiner ce qui se passe quand le mélange se sépare en deux couches pendant la distillation.

Ici encore on peut distinguer deux cas: la distillation peut avoir lieu à température constante ou sous pression constante.

A propos de la distillation des mélanges homogènes, nous avons trouvé que *„pendant la distillation à température constante la tension de vapeur du résidu va en diminuant."*

Il en est de même quand on distille deux couches, p. ex. a_1 et a_2 de la fig. 46. Soit k le point qui donne la composition du mélange homogène des deux couches. La vapeur qui se forme par la distillation a pour composition a, et, comme nous l'avons vu plus haut, ce point est placé, par rapport à la génératrice $a_1 a_2$, du côté où la tension de vapeur augmente le long des courbes de liquides du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$. On voit facilement que si l'on enlève au complexe k une vapeur de composition a, la composition des deux couches doit être modifiée dans un sens tel qu'elles seront représentées p. ex. par a'_1 et a'_2; c.-à-d. que la tension de vapeur a diminué. La vapeur émise par les deux nouvelles couches a'_1 et a'_2 n'a donc plus la composition a, mais est maintenant donnée par un nouveau point a' de la courbe des vapeurs du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$. Nous obtenons ainsi que

„Pendant la distillation d'un système de deux couches à température constante la tension de vapeur diminue continuellement. Les compositions des deux couches et celle de la vapeur qui se forme à chaque instant se

modifient en suivant les deux courbes de liquides et la courbe des vapeurs du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$."

En parlant de la distillation des mélanges homogènes, nous avons vu que la composition de la vapeur qui distille suit la courbe de distillation de la vapeur. Dans le cas où l'on fait distiller deux couches, cette courbe est donc remplacée par la courbe des vapeurs du système des trois phases. A propos des mélanges homogènes, nous avons trouvé précédemment que la composition du résidu varie le long de la courbe de distillation du résidu; pour des mélanges hétérogènes la variation de composition des deux couches s'effectue suivant les deux courbes de liquides du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$. Pour examiner de plus près la distillation des mélanges hétérogènes, j'ai dessiné la fig. 51.

Dans cette figure $\alpha_1 a_1 b_1 \beta_1$ et $\alpha_1 a_2 b_2 \beta_1$ sont les deux courbes de liquides et $\alpha a b \beta$ est la courbe des vapeurs du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$. Les flèches n'indiquent pas la direction dans laquelle la pression augmente, mais celle dans laquelle le résidu se déplace. Soit p_2 un mélange homogène qui peut être en équilibre avec la vapeur p et émet donc cette vapeur pendant la distillation. La composition du résidu se modifie suivant la courbe de distillation du résidu $p_2 a_2$, dont nous admettons qu'elle coupe en a_2 une des courbes de liquides du système $L_1 + L_2 + V$. La courbe de distillation de la vapeur est représentée par pa sur la figure, a étant la vapeur qui peut être en équilibre avec le liquide a_2.

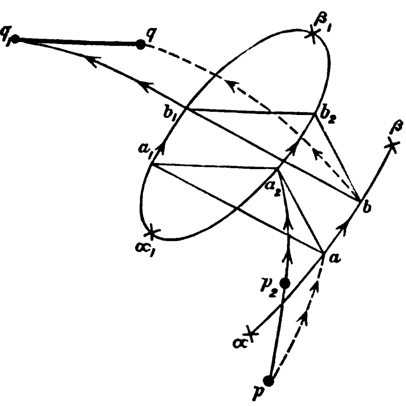


Fig. 51.

Nous avons déduit précédemment que les droites qui relient le résidu à la vapeur sont tangentes à la courbe de distillation du résidu, c'est ainsi que pp_2 est tangent en p_2 à cette courbe, et aa_2 en a_2. Puisque aa_2 coupe la courbe des liquides du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$, il doit en être de même de la courbe de distillation du résidu $p_2 a_2$. Si l'on distille donc le mélange p_2, le résidu change de composition suivant la courbe $p_2 a_2$ dans la direction des flèches, jusqu'à ce qu'il soit arrivé en a_2. Bien que la courbe $p_2 a_2$ se prolonge à l'intérieur de la courbe $\alpha_1 a_2$

$\beta_1 a_1$, il se présente des phénomènes particuliers quand le résidu arrive en a_2. Du moment que a_2 émet de la vapeur a, le résidu pénètre dans le champ hétérogène $\alpha_1 a_2 \beta_1 a_1$ et se sépare en deux couches: le résidu, encore homogène en a_2, se trouble maintenant par la formation d'une petite quantité d'une autre couche liquide. La composition de la couche principale est donnée par un point d'une des courbes de liquides voisin de a_2; celle de la couche nouvellement formée, et présente seulement en quantité infiniment petite, est donnée sur l'autre courbe de liquides par un point voisin de a_1; quant à la vapeur qui distille maintenant, elle est représentée par un point voisin de a et situé sur la courbe des vapeurs.

En continuant la distillation, les deux couches du résidu changent de composition en suivant les deux courbes de liquides; la quantité de l'une des couches, notamment celle de la courbe de liquides $\alpha_1 a_2 b_2 \beta_1$, diminue graduellement et finit par disparaître. A ce moment il ne reste plus que l'autre couche, celle de la courbe de liquides $\alpha_1 a_1 b_1 \beta_1$. Soient b_1 cette couche et b la vapeur avec laquelle elle peut être en équilibre. Par distillation prolongée, b_1 se déplace le long de la courbe de distillation du résidu $b_1 q_1$, tandis que la vapeur qui passe à chaque instant est donnée par des points de la courbe de distillation de la vapeur bq.

A la courbe de distillation ici considérée je donnerai le nom d'*„experimentale"*, par opposition à la courbe *„théorique"* que l'on n'observe pas pratiquement, mais qui se présenterait s'il y avait moyen de pousser la distillation jusque dans le champ hétérogène sans formation de couches. Il va de soi que hors du champ hétérogène les courbes de distillation expérimentale et théorique coïncident; dans le champ hétérogène existe bien une portion de la courbe théorique, mais la courbe expérimentale ne pénètre pas dans ce champ. Considérons la courbe de distillation expérimentale du résidu.

Le résidu primitivement homogène se déplace, pendant la distillation, suivant la courbe de distillation $p_2 a_2$ dans la direction des flèches. Aussi longtemps qu'il reste sur cette courbe le résidu reste homogène, puis se forment deux couches qui se déplacent chacune, dans la direction des flèches, suivant une courbe de liquides du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$; finalement le résidu redevient homogène et se déplace de nouveau le long d'une courbe de distillation. On a ainsi successivement une courbe de distillation, deux portions conjuguées de la courbe des liquides et puis encore une courbe de distillation.

La courbe de distillation expérimentale de la vapeur se compose aussi de trois parties, savoir 1. une courbe de distillation *pa*, 2. une portion *ab* de la courbe des vapeurs $\alpha\beta$ du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$, et 3. une courbe de distillation *bq*.

Aussi longtemps que le résidu homogène reste sur p_2a_2, la vapeur est donnée par des points de la courbe *pa*. En général ces vapeurs sont liquéfiables par augmentation de pression, et comme une variation de pression n'a en général qu'une faible influence sur la position de la courbe binodale, la solution ainsi condensée est homogène. Il en est de même des vapeurs des deux couches liquides, puisque la portion *ab* est toute entière dans le champ homogène. Il n'en est plus ainsi quand le résidu est redevenu homogène, puisqu'une portion de la courbe de distillation de la vapeur *bq*, conjuguée de la courbe de distillation du résidu b_1q_1, passe par le champ hétérogène, de sorte que par liquéfaction la vapeur se partage en deux couches.

On peut se représenter en général que la vapeur, émise par distillation sous une certaine pression, soit refroidie jusqu'à une température déterminée. Si nous avions représenté sur la fig. 51 les courbes binodale, de vaporisation et de condensation relatives à cette température, nous pourrions déduire ce qui advient des vapeurs distillées, c.-à-d. voir si elles restent à l'état de vapeur, ou bien si elles se condensent en tout ou en partie, et voir dans les derniers cas si les liquides formés restent homogènes ou se séparent en deux couches.

Pendant la distillation de deux couches il est généralement difficile de maintenir l'équilibre entre les deux couches, et il semble qu'à ce point de vue les deux couches se conduisent différemment. Supposons que l'on fasse distiller les deux couches a_1 et a_2 de la fig. 51. Dans cette distillation les deux couches émettent une vapeur de composition *a*. La couche a_2 change de composition dans un sens tel qu'elle pénètre dans le champ hétérogène. Or, il se *peut* que dans les premiers instants elle reste encore homogène quoique dans un état peu stable; mais en général elle se troublera immédiatement, c.-à-d. se séparera en deux couches dont l'une sera située sur a_2b_2 et dans le voisinage de a_2. Cette nouvelle couche, étant elle-même soumise à la distillation, pénètre aussi dans le champ hétérogène, se trouble et forme une autre couche de la courbe a_2b_2. On voit ainsi que par distillation une couche comme a_2 ou b_2 forme deux nouvelles couches dont l'une reste toujours sur la courbe a_2b_2. Il en est tout autrement quand on distille une couche

comme a_1 ou b_1. Prenons p. ex. b_1 et soit b la vapeur que cette couche émet. Par distillation cette couche ne pénètre pas dans le champ hétérogène, mais dans le champ homogène puisqu'elle se meut le long de la courbe b_1q_1. Si l'on a donc deux couches comme b_1 et b_2 et qu'on les fait distiller, la couche b_2 en donne une autre qui reste sur la courbe de liquides $\alpha_1 a_2 b_2 \beta_1$; mais la couche b_1 donne un liquide homogène en dehors du champ hétérogène; les deux nouvelles couches ne sont donc plus en équilibre entr'elles. Pour que l'équilibre se rétablisse il faut que la couche résultant de b_1 soit ramenée sur la courbe de liquides $\alpha_1 a_1 b_1 \beta_1$, c.-à-d. dissolve une petite quantité de l'autre couche.

Il semble maintenant que le mouvement produit par la distillation dans le résidu doive suffire pour maintenir, au moins d'une façon approchée, l'équilibre entre les deux couches. Il se peut pourtant qu'il n'en soit pas ainsi, et que cet équilibre ne puisse être réalisé que par une agitation violente et continuelle des deux couches. J'y reviendrai dans un prochain travail expérimental.

Dans le cas que nous venons de considérer il n'y a qu'une des couches qui rende difficile le maintien de l'équilibre pendant la distillation. Il se peut pourtant que les deux couches présentent ce désavantage. On peut notamment choisir pour la vapeur a (fig. 51) une composition telle que non seulement a_1 mais même a_2 se déplace par distillation dans le champ homogène; dans ces conditions il faut que chacune des deux couches dissolve un peu de l'autre, pour rétablir l'équilibre à chaque instant.

Dans la fig. 51 aboutit en a_2 la courbe de distillation du résidu p_2a_2, tandis qu'une autre b_1q_1 commence en b_1. Il est aisé de voir qu'en tout point de la courbe des liquides du système des trois phases aboutit une courbe de distillation, ou il y en a une qui commence en ce point. Considérons à cet effet la fig. 52. La courbe $\alpha c d \beta$ est la courbe des vapeurs du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$, les courbes $\alpha_1 c_1 \beta_1$ et $\alpha_1 d_2 \beta_1$ sont les deux courbes de liquides avec les points de plissement en α_1 et β_1. Les courbes de distillation du résidu forment un faisceau; chacune va, comme nous l'avons vu, d'un point de distillation à un autre; les flèches donnent la direction dans laquelle le résidu se déplace pendant la distillation.

Envisageons d'abord la courbe de distillation du résidu qui aboutit au point de plissement α_1. Nous avons vu plus haut qu'au point α_1 elle doit être tangente à la droite $\alpha\alpha_1$ (non tracée sur la fig.). De même

la courbe de distillation qui part du point de plissement β_1 doit être tangente en ce point à la droite $\beta\beta_1$.

Revenons encore une fois à la fig. 51. Prenons le triangle des trois phases $a a_1 a_2$ et déplaçons le de telle manière que chacun des trois sommets reste sur la courbe correspondante. Déplaçons le d'abord de telle façon que les sommets se rapprochent de α_1 et α. En α_1 les deux points a_1 et a_2 coïncident et au lieu du triangle nous obtenons la droite $\alpha\alpha_1$. Entre cette dernière position et la précédente $a a_1 a_2$ il y en a une où aa_1 est tangent à la courbe des liquides $\alpha_1 a_1 b_1 \beta_1$. Cette position est représentée fig. 52; le point de contact est notamment c_1; j'ai dessiné le côté tangent cc_1 du triangle, mais non les deux autres côtés ni le troisième sommet c_2.

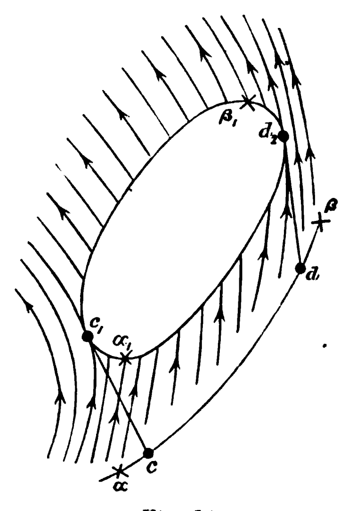


Fig. 52.

Si dans la fig. 51 nous déplaçons le triangle aa_1a_2 dans la direction de β_1, ce triangle, avant de se transformer en la droite $\beta\beta_1$, prend une position telle qu'un des côtés touche la courbe des liquides et notamment la branche $\alpha_1 a_2 b_2 \beta_1$. Ce point de contact est représenté par d_2 sur la fig. 52; j'ai encore une fois tracé le côté tangent dd_2 mais non les deux autres côtés ni le sommet d_1. Les deux points c_1 et d_2 partagent la courbe des liquides en deux portions $c_1\beta_1 d_2$ et $c_1\alpha_1 d_2$ de caractère différent. Si l'on songe notamment qu'au point où elle coupe la courbe des liquides toute courbe de distillation doit être tangente à un des côtés du triangle des trois phases, — ainsi p. ex. $p_2 c_2$ (fig. 51) doit toucher le côté aa_2 en a_2 et $b_1 q_1$ le côté bb_1 en b_1 —, on voit qu'en chaque point de la portion $c_1\alpha_1 d_2$ (fig. 52) doit aboutir une courbe de distillation et en chaque point de la portion $c_1\beta_1 d_2$ il y en a une qui commence. On reconnaît ainsi encore une fois qu'une courbe de distillation aboutit au point de plissement α_1 et qu'au point de plissement β_1 il en commence une autre.

Considérons la courbe de distillation qui passe par le point c_1; en ce point elle ne touche pas seulement la droite cc_1, mais encore la courbe de liquides $\alpha_1 c_1 \beta_1$ elle-même; de même la courbe de distillation passant par d_2 touche en ce point la courbe de liquides $\alpha_1 d_2 \beta_1$. Donnons à ces courbes

de distillation qui passent par c_1 et d_2 le nom de *„courbes de distillation tangentes"*. On peut ainsi subdiviser le faisceau entier de courbes de distillation en trois parties, séparées par les deux courbes de distillation tangentes.

Si nous distillons un liquide d'un des deux faisceaux extérieurs, le résidu doit toujours rester homogène puisque ces deux faisceaux sont tout entiers situés dans le champ homogène.

Il en est autrement si l'on fait distiller un liquide du faisceau moyen; au commencement le résidu reste homogène, mais bientôt il se forme deux couches dont l'une finit par disparaître, après quoi le résidu est redevenu homogène. Mais dans le dernier cas il y a encore une grande variété dans les phénomènes. Pour le faire voir je supposerai que la couche de la courbe de liquides $\alpha_1 c_1 \beta_1$ soit la couche supérieure et celle de la courbe $\alpha_1 d_2 \beta_1$ la couche inférieure.

Distillons un liquide dont la composition est donnée par un point d'une courbe de distillation qui aboutit à la portion $\alpha_1 c_1$. Le résidu reste homogène jusqu'à ce qu'il ait atteint la courbe $\alpha_1 c_1$; à ce moment le résidu n'est constitué que par la couche supérieure. Si l'on pousse plus loin la distillation, il se produit une séparation en couches, c.-à-d. qu'il se forme une couche inférieure. Une distillation plus avancée fait varier leur composition ainsi que le rapport de leurs masses et finalement la couche inférieure disparaît de nouveau, de sorte qu'il ne reste plus que la couche supérieure. Tel est le cas quand le résidu est arrivé sur la portion $c_1 \beta_1$; à partir de ce moment le résidu reste homogène. Dans l'allure des courbes de distillation qui pénètrent dans le champ hétérogène ou en sortent, nous pouvons distinguer trois cas:

1. La courbe de distillation y pénètre en un point de $\alpha_1 c_1$ et sort en un point de $c_1 \beta_1$.

Alors on a successivement dans la cornue: liquide homogène — couche supérieure — deux couches — couche supérieure — liquide homogène.

2. La courbe de distillation pénètre par la portion $\alpha_1 d_2$ et sort par la portion $c_1 \beta_1$.

On observe alors successivement: liquide homogène — couche inférieure — deux couches — couche supérieure — liquide homogène.

3. La courbe de distillation entre par $\alpha_1 d_2$ et sort par $d_2 \beta_1$.

Le résidu consiste successivement en: liquide homogène — couche inférieure — deux couches — couche inférieure — liquide homogène.

Considérons de nouveau le triangle des trois phases $aa_1 a_2$ de la fig. 51. En a_2 aboutit la courbe de distillation de résidu $p_2 a_2$; la courbe de distillation de vapeur correspondante pa se termine en a. De a_1 part une nouvelle courbe de distillation de résidu, et, comme la couche a_1 peut être en équilibre avec la vapeur a, il faut que la courbe de distillation de vapeur qui s'y rapporte passe aussi par a. On voit ainsi qu'en a concourent deux courbes de distillation de vapeur, et si nous nous bornons à considérer les portions stables des courbes, donc les portions accessibles à l'observation, nous pouvons dire qu'au point a aboutit une courbe de distillation de vapeur et qu'une autre en part. En général ces deux courbes se rencontrent en a sous un certain angle.

La même remarque s'applique au point b. A la courbe de distillation de résidu $b_1 q_1$ appartient la courbe de distillation de vapeur bq; mais comme il y a aussi une courbe de distillation de résidu qui se termine en b_2, il se termine en b une seconde courbe de distillation de vapeur.

Nous concluons donc que

„*En chaque point de la courbe des vapeurs du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$ viennent se rencontrer deux courbes de distillation de vapeur.*"

Des trois types principaux du système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ à température constante nous n'avons encore examiné de près que le premier cas, celui de la fig. 46. Examinons maintenant rapidement les cas des figg. 47 et 48. La fig. 47 représente le cas où le système des trois phases $L_1 + L_2 + V$ présente à température constante un maximum de tension, ainsi qu'on le reconnaît à la direction des flèches. Dans la fig. 48 il y a un minimum de tension. Prenons d'abord le cas d'un minimum de tension, donc la fig. 48. Partons de deux couches situées du même côté de la droite $a_1 a_2$ que le point de plissement x_1. Ainsi qu'on le voit à la position de la vapeur qui est en équilibre avec ces deux couches, la distillation modifie la composition de ces couches suivant les deux courbes de liquides et vers la droite $a_1 a_2$. Il en est de même quand on a deux couches dont la composition est donnée par deux points situés du côté de la droite $a_1 a_2$ où est placé le point de plissement β_1. Dans le cas d'un minimum de pression nous trouvons donc que pendant la distillation les deux couches changent de composition de telle manière qu'elles se rapprochent des deux couches à tension minima.

Il en est autrement quand le système des trois phases présente un maximum de pression, comme dans la fig. 47. Si nous prenons d'abord les deux couches du côté de la droite $a_1 a_2$ où est situé le point de plissement α_1, nous voyons sur la fig. que par la distillation les deux couches se rapprochent de plus en plus de la solution critique α_1; et si nous prenons les deux couches du côté où est placé le point β_1, elles se rapprochent par distillation de ce point β_1. On voit ainsi que le système des deux couches se comporte tout autrement suivant qu'il est situé d'un côté ou de l'autre de la droite $a_1 a_2$.

Les trois cas que nous venons de considérer nous apprennent donc:

1. Si dans le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ il existe un minimum de pression, la distillation modifie la composition des deux couches de telle manière qu'elles se rapprochent des deux couches pour lesquelles la tension est un minimum.

2. Si le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ présente un maximum de pression, la distillation modifie la composition des deux couches dans la direction d'un des deux mélanges critiques.

3. S'il n'y a ni maximum ni minimum de pression dans le système des trois phases $L_1 + L_2 + V$, la distillation modifie la composition des deux couches dans la direction du mélange critique dont la tension est la plus basse.

Que l'on ne s'imagine pourtant pas que l'on finisse par atteindre ces compositions limites; en général une des couches aura disparu avant qu'il en soit ainsi. Supposons p. ex. que dans le cas de la fig. 52 deux couches se déplacent vers le point de plissement β_1; nous voyons que le rapport des masses des deux couches devrait avoir une valeur toute particulière pour que l'on finisse par atteindre le point β_1, et qu'en général, quelle que soit la proportion des deux couches, on n'atteindra pas ce point, bien que le changement de composition soit dans ce sens.

Il nous reste encore à examiner l'allure des courbes de distillation dans les cas où le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ présente un maximum ou un minimum de pression, comme dans les figg. 47 et 48. Le lecteur trouvera aisément lui-même l'allure de ces courbes; je me contenterai d'en considérer une seule.

Prenons parmi tous les systèmes de trois phases celui qui correspond au maximum ou au minimum de tension, c.-à-d. le système $a + a_1 + a_2$ des figg. 47 et 48. En a_2 se termine une courbe de distillation de résidu; elle est tangente en ce point à la génératrice $a a_2$. Si l'on distille un

liquide de cette courbe, ce liquide reste homogène jusqu'à ce qu'il est arrivé en a_2. La vapeur qui distille à ce moment a la composition a, et l'on a la réaction $a_2 \rightarrow a_1 + a$. La couche a_2 donne donc naissance à la nouvelle couche a_1 et à la vapeur a, que l'on enlève continuellement pendant l'opération. Dans la cornue il y a donc séparation en deux couches: les couches qui se forment sont a_1 et a_2: la quantité de a_2 diminue continuellement, mais la quantité de a_1 augmente. Aussi longtemps que ces couches sont présentes toutes les deux dans la cornue, la pression reste constante et égale au maximum ou minimum de pression du système des trois phases $L_1 + L_2 + V$.

Lorsque la couche a_2 a enfin disparu et qu'il ne reste donc plus que la seule couche a_1, la pression recommence à diminuer; la composition du résidu se déplace alors suivant une courbe de distillation qui part de a_1.

Le système de trois phases $a_1 + a_2 + a$ qui correspond au maximum ou minimum de tension se comporte, pendant quelque temps, comme une substance pure, c.-à-d. que la pression reste invariable et le destillat conserve sa composition a pendant que les compositions a_1 et a_2 des deux couches restent également invariables. La composition moyenne du résidu dans la cornue change pourtant bien, puisqu'elle passe graduellement de la composition de la couche a_2 à celle de la couche a_1.

Au point de vue de la distillation il y a donc une grande différence entre un système de trois phases $L_1 + L_2 + V$ et un système binaire $L + V$ à tension de vapeur maxima ou minima, ou une substance pure. Chez un pareil système binaire $L + V$ ou chez une substance pure la tension de vapeur reste p. ex. constante jusqu'à ce que le résidu entier ait disparu; mais chez un pareil système de trois phases la pression ne reste constante qu'aussi longtemps que coexistent les deux couches; du moment que l'une d'elles a disparu, la pression diminue.

Dans les cas que nous venons de considérer, c.-à-d. ceux des figg. 47 et 48, une courbe de distillation de résidu aboutit en a_2, tandis qu'une autre commence en a_1.

Il peut arriver cependant que les points a_1 et a_2 soient tous deux points de départ de courbes de distillation; cela arrive notamment quand le point a est situé entre a_1 et a_2. On remarque immédiatement que, dans ces circonstances, un liquide homogène ne sera jamais séparé en deux couches par la distillation, puisque les résidus des deux courbes de distillation s'éloignent l'un de a_1, l'autre de a_2. Si l'on part d'un système de deux couches a_1 et a_2, la pression et le destillat restent in-

variables aussi longtemps que les deux couches sont présentes. Seul le rapport des masses des deux couches change continuellement jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans la cornue que l'une ou l'autre des deux couches a_1 ou a_2. Si le point qui représente la composition moyenne du résidu est situé entre a et a_1, c'est la couche a_1 qui restera finalement comme résidu homogène; mais si ce point est situé entre a et a_2, on finira par ne conserver que la seule couche a_2. Il n'y a qu'un seul cas où les deux couches disparaissent simultanément, savoir lorsque le point en question coïncide avec a, c.-à-d. quand les deux couches sont présentes en proportion telle qu'elles peuvent se transformer en vapeur sans excès de l'une ou l'autre couche. Nous trouvons donc en général que

„*Si l'on distille deux couches à tension maxima ou minima du système des trois phases* $L_1 + L_2 + V$, *elles se comportent comme une substance simple jusqu'à ce que l'une des deux couches ait disparu.*

Dans ce qui précède nous avons examiné les trois types principaux, représentés par les figg. 46, 47 et 48; on voit aisément qu'on pourrait en déduire de nombreux cas particuliers. Je me propose d'examiner un peu plus en détail un seul de ces cas, celui de la fig. 49. Les deux courbes c_1x_1 et c_2x_1 sont les courbes de liquides du système de trois phases; cx est la courbe des vapeurs. Les flèches indiquent que la pression augmente de c_1 et c_2 vers x_1 et de c vers x. La position de la phase vapeur nous apprend que par distillation les deux couches changent de composition en se rapprochant de c_1 et c_2. Cela veut dire que les deux couches perdent continuellement de l'acétone, et se rapprochent des deux mélanges binaires d'eau et de phénol qui peuvent coexister à la température considérée. Dans un prochain travail expérimental, je reviendrai sur l'allure des courbes de distillation dans ce cas, allure qui sera rendue encore plus compliquée par l'existence d'un maximum de tension sur le côté E—Ph, entre les points E et c_2.

Je n'ai considéré jusqu'ici que les portions expérimentales des courbes de distillation. Sur la fig. 52 p. ex., on voit en effet que nous laissons aboutir ou commencer les courbes de distillation en des points des courbes de liquides du système des trois phases; et l'on voit de même sur la fig. 51 que les courbes de distillation de vapeur se terminent ou commencent sur la courbe des vapeurs. On peut cependant imaginer que les courbes de distillation de résidu soient prolongées jusque dans le champ hétérogène, pour revenir ensuite dans le champ homogène. On obser-

verait cette nouvelle portion si le résidu, en pénétrant dans le champ hétérogène, ne se séparait pas en deux couches mais restait homogène. Mais des états ainsi obtenus les uns seraient peu stables et les autres instables; voilà pourquoi je donne à cette portion des courbes de distillation le nom de théorique.

Pour déterminer l'allure des courbes de distillation dans le champ hétérogène, nous devons aussi connaître celle des courbes de vaporisation

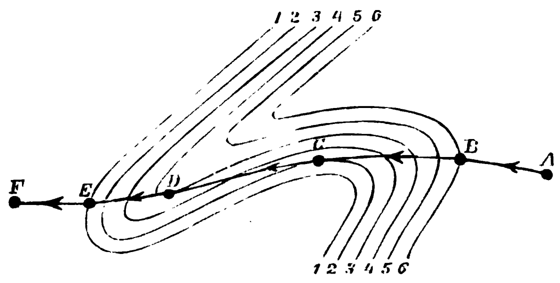


Fig. 53.

dans le même champ. Or, nous avons vu au chapitre III A que cette allure est p. ex. celle de la courbe 1, fig. 53. Admettons de plus que l'allure des courbes de condensation, non représentées sur la fig. 53, soit celle de la fig. 37; sur la fig. 53 cette courbe serait donc située à droite.

En élevant quelque peu la pression on obtient une nouvelle courbe de vaporisation, représentée par 2, et à des pressions plus hautes encore on a successivement les courbes 3, 4, 5, 6 etc.

Soit AB la partie expérimentale d'une courbe de distillation qui pénètre en B dans le champ hétérogène; par B passe donc une des courbes de liquides du système de trois phases $L_1 + L_2 + V$. Puisque les vapeurs qui peuvent être en équilibre avec les liquides de la courbe AB sont situées à la droite de celle-ci, le résidu se déplace de A vers B et la tension de vapeur diminue dans cette direction. En continuant la distillation, le résidu pénètre dans le champ hétérogène, mais nous supposons maintenant qu'il ne se produise pas de séparation en deux couches. Le résidu passe alors de la courbe 6 sur la courbe 5 en même temps que la pression diminue. Par une distillation plus avancée le résidu se déplace vers C en rencontrant successivement les courbes 4, 3 et 2, de sorte que la pression va encore toujours en diminuant. Nous voyons ainsi que la pression s'abaisse continuellement, pendant que le résidu se

déplace de A en C. Admettons à présent que la courbe de distillation du résidu soit tangente en C à la courbe de vaporisation 2; cela veut dire qu'en allant de C vers D le résidu repasse par la courbe 3 et revient en D sur 4; de C à D la pression augmente donc au lieu de diminuer. Si la courbe de distillation du résidu touche en D la courbe de vaporisation 4, une distillation ultérieure doit faire revenir le résidu sur les courbes de vaporisation 3, 2 et 1, et en même temps la tension de vapeur s'abaisse de nouveau. Soit E le point de la courbe des liquides du système des trois phases où le résidu quitte le champ hétérogène; à partir de ce point le résidu suit la courbe de distillation expérimentale EF, le long de laquelle la pression va évidemment en diminuant.

Les deux parties expérimentales AB et EF de la courbe de distillation sont donc raccordées par la portion théorique $BCDE$. D'après notre supposition que cette portion est tangente en C et D aux courbes de vaporisation, la pression doit d'abord diminuer de B en C, augmenter ensuite de C jusqu'en D et finalement diminuer de nouveau depuis D jusqu'en E. Par distillation du mélange A, la tension de vapeur diminue donc jusqu'en B pendant que le résidu reste homogène; si par un phénomène de retard la séparation en couches ne se produisait pas, le résidu se déplacerait vers C et en même temps la pression diminuerait encore. Le résidu ne saurait toutefois venir jusque sur la portion CD, car sur cette portion la tension augmenterait et l'ébullition se ferait en quelque sorte avec explosion.

Nous avons trouvé précédemment (chap. II F), entre la variation de la pression et celle de la masse moléculaire n du résidu, la relation:

$$\frac{dP}{dn} = \frac{r_1(x_1-x)^2 + 2s_1(x_1-x)(y_1-y) + t_1(y_1-y)^2}{-n V_{1\cdot 0}},$$

où $V_{1\cdot 0}$ est négatif. Aussi longtemps que $r_1t_1 - s_1^2$ est positif, et tel est certainement le cas en dehors de la courbe binodale, $\frac{dP}{dn}$ est positif. Comme n diminue continuellement pendant la distillation, dn est négatif et il doit donc en être de même de dP, c.-à-d. que la tension de vapeur diminue. Il en est ainsi sur les parties AB et EF de la courbe de distillation de la fig. 53.

Sur la partie $BCDE$ les circonstances peuvent être tout autres. En partant de B nous trouvons d'abord des valeurs positives de $r_1t_1 - s_1^2$, puis cette expression s'annulle et devient négative; en E elle redevient

toutefois positive. Dans le cas où $r_1 t_1 - s_1^2$ est négatif, le numérateur de la formule précédente *peut* devenir nul ou négatif, ce qui correspond, comme il est aisé de le reconnaître, à la partie CD de la courbe de distillation de la fig. 53.

Nous trouvons ainsi qu'en général

„*La courbe de distillation du résidu se compose de trois parties, notamment deux parties expérimentales extérieures au champ hétérogène et une partie théorique à l'intérieur de ce champ, raccordant les deux parties expérimentales. La partie théorique peut avoir une portion où la pression augmente pendant la distillation.*"

La considération des figg. 51 et 53 suggère encore une question. La courbe de distillation $p_2 a_2$ de la fig. 51 passe en a_2 dans le champ hétérogène. En ce point commence la séparation en deux couches, dont l'une parcourt la partie $a_1 b_1$, l'autre la partie $a_2 b_2$ de la courbe des liquides; quand la première couche arrive en b_1 l'autre disparaît et le résidu désormais homogène se déplace suivant la courbe $b_1 q_1$.

Si nous distillons donc un mélange de la courbe $p_2 a_2$, ce mélange quitte le champ hétérogène sur la courbe $b_1 q_1$, après disparition des deux couches. Mais si la séparation en couches n'avait pas lieu et si la distillation continuait suivant la courbe théorique, irait-on encore de a_2 en b_1? En d'autres termes peut-on considérer $q_1 b_1$ comme le prolongement de la partie théorique de la courbe de distillation $p_2 a_2$; et obtiendra-t-on finalement le même résidu homogène, qu'il y ait eu séparation en couches ou non? En général il n'en sera certainement pas ainsi, puisque l'allure de la partie théorique est déterminée par la forme de la surface ζ à l'intérieur de la courbe binodale. Or, supposons que nous déformions légèrement cette partie intérieure de la surface ζ, sans rien changer aux autres parties; la situation des courbes $p_2 a_2$ et $p_1 q_1$ sera évidemment restée la même, mais l'allure de la courbe de distillation théorique sera nécessairement modifiée, et n'ira pas nécessairement de a_2 en b_1, mais pourra avoir une toute autre situation.

Il y a toutefois lieu de se demander jusqu'à quel point il est permis de déformer ainsi une portion seulement de la surface ζ. Mais remarquons que jusqu'ici nous avons donné à la surface ζ une forme tout à fait générale, sans aucune restriction, de sorte qu'une pareille déformation est permise. Il n'en serait plus ainsi évidemment si nous avions donné à la surface ζ une forme déterminée, si nous nous servions par

exemple de l'équation d'état de VAN DER WAALS pour le calcul des valeurs de ζ.

Nous venons de considérer la portion théorique d'une courbe de distillation de résidu; or une courbe de distillation de vapeur contient aussi une portion théorique. Prenons encore une fois la fig. 53. Au point B correspond un point de la courbe de distillation de vapeur et ce point est situé sur la courbe des vapeurs du système de trois phases $L_1 + L_2 + V$; cette même courbe contient d'ailleurs un point qui correspond à E, et ces deux points sont reliés par la partie théorique de la courbe de distillation de la vapeur.

Nous avons examiné dans ce qui précède la distillation à température constante; nous aurions donc encore à examiner la distillation sous pression constante, mais je préfère abandonner cela au lecteur.

F. *Mélanges à trois couches.*

Dans les chapitres précédents nous nous sommes occupés des tensions de vapeur de mélanges ternaires qui restent homogènes ou se séparent en deux couches. Voyons encore rapidement ce qu'il y a de particulier à des mélanges qui peuvent se scinder en trois couches.

On connaît des exemples de pareils mélanges, et dans un travail précédent [1]) j'ai communiqué mes recherches expérimentales relatives au système ternaire: eau, éther et nitrile succinique, où peuvent coexister trois couches liquides.

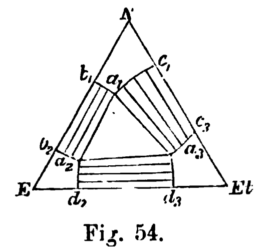


Fig. 54.

Faisant abstraction des équilibres où interviennent des phases solides, j'ai trouvé à 33° et sous pression atmosphérique une isotherme comme celle de la fig. 54. Les sommets E, Et et N représentent les composantes eau, éther et nitrile succinique. Les compositions des trois couches du système des trois phases $L_1 + L_2 + L_3$ sont données par des points du triangle des trois phases $a_1 a_2 a_3$.

Au manteau liquide de la surface ζ on peut donc mener un plan tangent qui touche ce manteau en trois points, dont les projections sont représentées par a_1, a_2 et a_3. Ce plan triplement tangent on peut le faire rouler dans trois directions sur le manteau liquide. En le faisant

[1]) Ces *Archives*, (2), 3, 1, 1900.

tourner d'abord autour de la génératrice a_1a_2, nous obtenons la courbe binodale à deux branches a_1b_1 et a_2b_2, et l'on voit aisément que l'on obtient de la même façon la binodale dont les branches sont a_1c_1 et a_3c_3 et celle à branches a_2d_2 et a_3d_3.

Nous allons maintenant faire abstraction des composantes eau, éther et nitrile succinique, et considérer en général la fig. 54, où il peut arriver qu'une ou plusieurs des courbes binodales, au lieu d'aboutir à un des côtés du triangle, présentent un point de plissement à l'intérieur de ce triangle.

Nous admettrons d'ailleurs que le manteau vapeur soit tout entier au-dessus du manteau liquide, de sorte que tous les mélanges possibles ne peuvent exister qu'à l'état liquide. Nous avons alors les équilibres suivants: un système de trois phases $L_1 + L_2 + L_3$, trois systèmes de deux phases: $L_1 + L_2$ et toute une série de mélanges homogènes.

Abaissons à présent la pression tout en maintenant constante la température. Comme le manteau vapeur s'abaisse plus rapidement que le manteau liquide, le manteau vapeur touchera quelque part le plan tritangent sous une pression déterminée; en ce moment ce plan devient quatre fois tangent avec trois points de contact sur le manteau liquide et un sur le manteau vapeur. Ce dernier point de contact peut être intérieur ou extérieur au triangle formé par les trois autres; prenons d'abord le cas où il a la position du point a de la fig. 55. Pour éviter toute complication inutile, je vais de nouveau laisser de côté le grand triangle et je ne dessinerai même qu'une partie des courbes binodales, de sorte qu'on peut se figurer tout aussi bien qu'elles aboutissent à un côté du triangle, ou bien qu'elles présentent un point de plissement. Les trois couches $L_1 + L_2 + L_3$ peuvent non seulement coexister entr'elles, mais encore avec la vapeur a, et l'on obtient le système de quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$. Il va de soi que les systèmes de deux phases $L_1 + L_2$ existent également encore; c'est ainsi qu'une couche de la branche a_1c_1 peut être en équilibre avec une couche de la branche a_3c_3, une couche de a_1b_1 avec une autre de a_2b_2 etc.; elles ne peuvent toutefois pas coexister avec une vapeur, de sorte qu'il n'y a aucun système de trois phases formé de deux couches liquides et d'une vapeur.

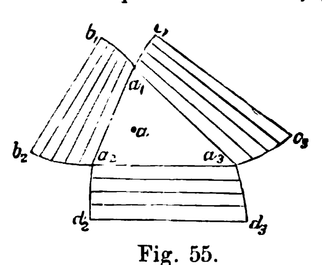


Fig. 55.

Abaissons encore un peu la pression; le manteau vapeur de la surface ζ coupe maintenant le plan triplement tangent au manteau liquide, et l'on reconnaît aisément que le plan tangent quadruple disparaît, du moins si nous nous bornons à considérer les états stables, et est remplacé par trois plans triplement tangents. Chacun de ces plans a deux points de contact sur le manteau liquide et un sur le manteau vapeur. Sur la fig. 56, les projections des points de contact de ces plans triplement tangents sont représentées par les sommets des triangles rm_1m_2, sl_1l_3 et tn_2n_3. Les deux couches m_1 et m_2 peuvent donc être en équilibre avec la vapeur r, de même les couches l_1 et l_3 avec la vapeur s et les couches n_2 et n_3 avec la vapeur t. La diminution de pression a donc transformé le système de quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$ de la fig. 55 en trois systèmes de trois phases $L_1 + L_2 + V$.

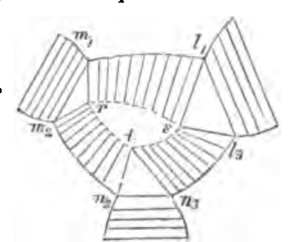


Fig. 56.

Ce ne sont toutefois point là les seuls états d'équilibre possibles. Chacun de ces plans tritangents peut se mouvoir de manière à devenir bitangent. Prenons p. ex. le plan rm_1m_2. D'une part on peut lui faire décrire la courbe binodale représentée sur la figure, en le faisant tourner notamment de telle manière qu'il soit bitangent au manteau liquide; mais si on le déplace de façon à lui faire toucher les deux manteaux de la surface ζ, on obtient les courbes de vaporisation et de condensation, dont la dernière est de nouveau pointillée. Les mélanges de la courbe de vaporisation m_1l_1 peuvent donc être en équilibre avec les vapeurs de la courbe de condensation rs; de même les mélanges de l_3n_3 peuvent coexister avec les vapeurs de st et les mélanges de n_2m_2 avec les vapeurs de rt.

A une pression inférieure à celle du système des quatre phases on a donc:

1. Les mélanges intérieurs à la portion rst n'existent qu'à l'état de vapeur;

2. Les mélanges intérieurs à une des portions m_1l_1sr, l_3n_3ts ou n_2m_2rt se séparent en vapeur et liquide;

3. Les mélanges intérieurs à un des triangles rm_1m_2, sl_1l_3 ou tn_2n_3 se partagent en vapeur et deux couches liquides;

4. Les mélanges compris entre une des trois courbes binodales se séparent en deux couches liquides;

5. Tous les autres mélanges sont des liquides homogènes.

On voit aisément quel rapport il y a entre les deux figg. 55 et 56. Par augmentation de pression la fig. 56 doit se transformer en 55. Cela se passe de la manière suivante. Les trois points r, s et t se rapprochent et finissent par coïncider avec le point a de la fig. 55. A ce moment les points m_1 et l_1 de la fig. 56 se confondent tous deux avec le point a_1 de la fig. 55; de même m_2 et n_2 se confondent en a_2 et n_3 et l_3 en a_3.

Considérons encore une fois les trois figures 54, 55 et 56 qui se rapportent toutes trois à une même température; pour la fig. 54, la pression est toutefois plus élevée que pour fig. 55 et pour cette dernière la pression est plus haute que pour la fig. 56. On voit que la fig. 55 se rapporte à une pression toute particulière, notamment celle du système des quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$. Sous cette pression peut se produire entre les quatre phases la réaction:

$$V \rightleftarrows L_1 + L_2 + L_3,$$

qui consiste en ce que par diminution de volume la vapeur se condense sous forme des trois couches L_1, L_2 et L_3, tandis qu'une augmentation de volume entraîne la réaction contraire, formation de vapeur aux dépens des trois couches. Il résulte de là qu'une augmentation de pression doit donner le système de trois phases $L_1 + L_2 + L_3$, comme je l'ai représenté fig. 54, et qu'une diminution de pression donne les systèmes de trois phases formés de deux couches liquides en présence d'une vapeur.

Si l'on part donc d'une pression suffisamment élevée, en maintenant la température constante, on observe d'abord un système de trois phases formé de trois couches liquides; si la pression va en diminuant on trouvera une pression sous laquelle le système de trois phases se transforme en un système de quatre phases, par l'apparition d'une phase vapeur. Par un abaissement plus avancé de la pression le système des quatre phases se transforme de nouveau en un système de trois phases, parce qu'une des couches liquides disparaît. Lequel des trois systèmes de trois phases possibles existera dans un cas déterminé dépendra des masses des trois couches liquides primitivement en présence.

En examinant les figg. 54, 55 et 56, on reconnaît aisément que la tension de vapeur du système des quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$ est la plus haute pression sous laquelle une vapeur puisse exister; à

des pressions plus hautes encore (fig. 54) nous n'observons plus que des mélanges liquides.

Ces phénomènes ressemblent jusqu'à un certain point à ceux que présentent les systèmes binaires. Si nous avons par exemple un système de trois phases binaires $L_1 + L_2 + V$ où la vapeur a une composition telle qu'on puisse l'obtenir par un mélange des deux couches $L_1 + L_2$, on sait que la tension de vapeur est un maximum. Nous venons de trouver maintenant le cas analogue: si dans un système de quatre phases ternaires $L_1 + L_2 + L_3 + V$ la composition de la vapeur est telle que cette vapeur puisse être obtenue aux dépens des trois couches L_1, L_2 et L_3, la tension de vapeur est un maximum.

Nous venons de voir comment le quadrilatère $a_1a_2a_3a$ de la fig. 55 (en général le point a sera situé en dehors du triangle $a_1a_2a_3$, de sorte que l'on a alors un quadrilatère dont a, a_1, a_2 et a_3 sont les sommets) donne naissance, par abaissement de la pression, aux trois triangles de la fig. 56. Dans la fig. 57 j'ai représenté de nouveau les quatre points a_1, a_2, a_3 et a de la fig. 54. Les points r, s et t de la fig. 56, qui coïncidaient d'abord avec le point a de la fig. 55, se déplacent par diminution de pression et décrivent des courbes représentées par ar, as et at sur la fig. 57. De même les points m_1, m_2, n_2, n_3, l_3 et l_1 décrivent, pendant que la pression s'abaisse, des courbes représentées sur cette figure par a_1m_1, a_2m_2, a_2n_2, a_3n_3, a_3l_3 et a_1l_1.

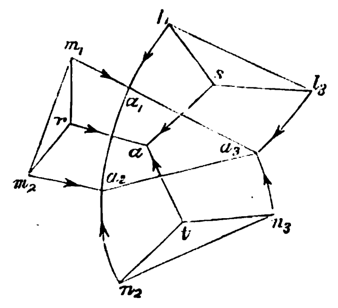


Fig. 57.

La signification de ces courbes est la suivante: sous une pression déterminée on a trois systèmes de trois phases dont deux sont liquides et une gazeuse; les couches liquides m_1 et m_2 p. ex. peuvent être en équilibre avec la vapeur r, les deux couches l_1 et l_3 avec la vapeur s, et les deux couches n_2 et n_3 avec la vapeur t. Si l'on augmente la pression ces points se meuvent dans la direction des flèches.

Les lignes ra, sa et ta sont donc les courbes de vapeurs, m_1a_1, m_2a_2, n_2a_2, n_3a_3, l_3a_3 et l_1a_1 les courbes de liquides des trois systèmes de trois phases. Les trois courbes de vapeurs se rejoignent en un même point a, sous la pression du système des quatre phases; de même les six courbes de liquides se rejoignent deux à deux aux points a_1, a_2 et a_3, sous la

même pression. Dans le Chap. III D nous avons aussi considéré divers systèmes de trois phases à température constante; la fig. 57 nous offre maintenant trois de ces systèmes de trois phases, qui aboutissent tous les trois, par augmentation de pression, au même système de quatre phases.

Dans les fig. 55, 56 et 57 j'ai admis que le point de contact a du manteau vapeur avec le plan triplement tangent au manteau liquide était situé à l'intérieur du triangle $a_1a_2a_3$. Ce point peut toutefois être extérieur à ce triangle, ainsi que le représente la fig. 58. Je ne m'occuperai toutefois plus de déduire, comme dans la fig. 56, la position des courbes de vaporisation et de condensation, ce que j'abandonne au lecteur, et je ne considérerai que les systèmes de trois phases. A la pression où existe le système de quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$, peut se produire la réaction:

$$L_1 + V \rightleftarrows L_2 + L_3.$$

Par diminution de volume la vapeur disparaît; puisque la droite a_1a coupe la droite a_2a_3, comme on le voit fig. 58, la vapeur et la couche L_1 forment les deux autres couches L_2 et L_3. De même, lors d'une augmentation de volume, les deux couches L_2 et L_3 donnent naissance à la vapeur et à la couche L_1.

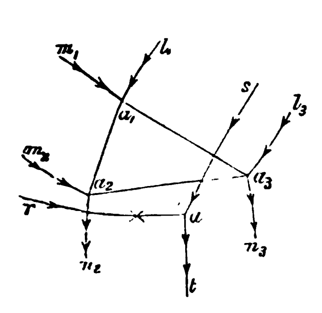


Fig. 58.

Cela prouve que, si la température reste constante, le système des quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$ produit, par augmentation de pression, un des deux systèmes de trois phases $L_1 + L_2 + L_3$ et $L_2 + L_3 + V$, et par diminution de pression un des deux autres $L_1 + L_2 + V$ ou $L_1 + L_3 + V$.

La fig. 58 représente ces divers systèmes, et les flèches indiquent la direction dans laquelle la pression augmente. Seul le système de trois phases $L_1 + L_2 + L_3$ n'a été figuré que pour une seule pression, notamment celle du système des quatre phases; pour cette pression, les compositions des trois couches sont représentées par les points a_1, a_2 et a_3, et si l'on voulait représenter sur la figure le système $L_1 + L_2 + L_3$ pour d'autres pressions encore il faudrait y dessiner encore trois autres

courbes qui partiraient des points a_1, a_2 et a_3. Le système $L_2 + L_3 + V$, dont la pression augmente à partir de celle du système des quatre phases, est représenté sur la figure par la courbe de vapeurs at et les deux courbes de liquides $a_2 n_2$ et $a_3 n_3$. Le système de trois phases $L_1 + L_2 + V$, qui va de la pression du système des quatre phases vers des pressions plus basses, est donné par la courbe de vapeurs ar et les deux courbes de liquides $m_1 a_1$ et $m_2 a_2$; et le troisième système $L_1 + L_3 + V$ a pour courbe de vapeurs as et pour courbes de liquides $l_1 a_1$ et $l_3 a_3$.

On voit aisément que toutes ces particularités s'accordent avec les positions des deux manteaux de la surface ζ. Imaginons qu'à une température déterminée la pression soit telle que le manteau vapeur touche en a le plan triplement tangent, et augmentons maintenant la pression. Le manteau vapeur s'élève au-dessus du plan triplement tangent au manteau liquide, et l'on obtient le système de trois phases $L_1 + L_2 + L_3$. Mais il existe encore un autre plan triplement tangent, qui touche le manteau liquide en deux points et le manteau vapeur en un seul ; il peut donc aussi exister un système de trois phases, notamment $L_2 + L_3 + V$, formé de deux couches liquides et d'une vapeur.

Commençons de nouveau par supposer que la pression soit telle que le manteau vapeur touche en a le plan triplement tangent au manteau liquide. Abaissons maintenant la pression ; le manteau vapeur coupe alors le plan tritangent, et l'on peut avoir deux nouveaux plans tritangents qui ont chacun un point de contact avec le manteau vapeur et deux avec le manteau liquide. Nous obtenons ainsi les deux systèmes : $L_1 + L_2 + V$ et $L_1 + L_3 + V$.

Nous avons vu que si a a la position représentée sur la fig. 57, la pression du système des quatre phases est un maximum de tension des vapeurs ; mais si le point a est situé comme dans fig. 58, il n'en est plus ainsi et l'on peut avoir des états d'équilibre avec phase vapeur à des pressions plus élevées ou plus basses.

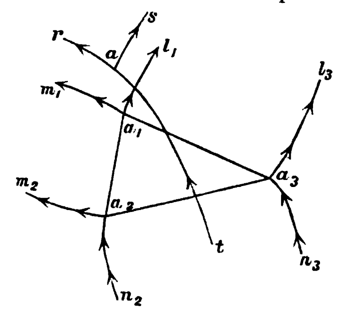


Fig. 59.

Nous avons donné au point a de la fig. 58 une position telle que chacun des quatre points a, a_1, a_2 et a_3 était extérieur au triangle formé par les trois autres. Il n'en est pas toujours ainsi, comme le prouve

déjà la fig 57 où le point vapeur a est situé dans le triangle $a_1a_2a_3$. Il peut du reste arriver aussi qu'un des points de liquide soit situé à l'intérieur d'un triangle; tel est le cas pour le point a_1 de la fig. 59.

A température constante et sous la pression du système des quatre phases, une diminution de volume entraîne maintenant la réaction: $V + L_2 + L_3 \rightarrow L_1$. L'une des trois couches liquides se forme donc aux dépens de la vapeur et des deux autres couches. Par augmentation de pression on obtient ainsi les systèmes de trois phases: $L_1 + L_2 + L_3$, $L_1 + L_2 + V$ et $L_1 + L_3 + V$, tandis qu'on obtient le système $L_2 + L_3 + V$ par diminution de pression.

On voit d'ailleurs aisément que ces circonstances aussi peuvent être déduites par considération des deux manteaux de la surface ζ, en commençant par une pression où le manteau vapeur touche le plan triplement tangent au manteau liquide, et augmentant ou diminuant la pression, tout en maintenant la température constante.

Des considérations précédentes nous déduisons donc que, si dans un mélange ternaire existe un système de quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$, on peut avoir également quatre systèmes de trois phases, savoir $L_1 + L_2 + L_3$, $L_1 + L_2 + V$, $L_1 + L_3 + V$ et $L_2 + L_3 + V$, c.-à-d. un système sans et trois avec vapeur.

Suivant la composition de la phase vapeur dans le système des quatre phases, on a:

Si la vapeur a une composition telle qu'on puisse la former par un mélange des trois couches $L_1 + L_2 + L_3$, la tension de vapeur du système des quatre phases est un maximum pour tous les systèmes de trois phases formés de deux couches liquides et d'une vapeur, et un minimum pour les systèmes de trois couches liquides. Le système de trois phases $L_1 + L_2 + L_3$ n'existe donc qu'à des pressions supérieures, les systèmes $L_1 + L_2 + V$, $L_1 + L_3 + V$ et $L_2 + L_3 + V$ à des pressions inférieures à la tension de vapeur du système des quatre phases.

Si la vapeur a une composition telle qu'elle se forme, avec une autre couche encore, p. ex. L_1, aux dépens des deux autres couches L_2 et L_3, la pression du système des quatre phases n'est plus un maximum pour les systèmes de trois phases à deux couches liquides et vapeur; au-dessus de cette pression on observe notamment encore le système $L_2 + L_3 + V$, et au-dessous les systèmes: $L_1 + L_2 + V$ et $L_1 + L_3 + V$.

Si la vapeur à une composition telle qu'une des couches liquides,

L_1 p. ex., donne naissance à cette vapeur en même temps qu'aux deux autres couches L_2 et L_3, la pression du système des quatre phases n'est pas non plus un maximum pour les systèmes de trois phases à deux couches liquides et vapeur. Au-dessus de cette pression on obtient alors les deux systèmes $L_1 + L_2 + V$ et $L_1 + L_3 + V$, tandis que le système $L_2 + L_3 + V$ existe à des pressions plus basses.

Dans les considérations précédentes nous n'avons pas tenu compte de la possibilité de l'existence d'un maximum ou d'un minimum de tension chez un des systèmes de trois phases avec vapeur. Comme cette possibilité a été discutée au Chap. III D, le lecteur pourra aisément voir quels changements les figg. 54—59 subiraient dans d'autres circonstances.

Les raisonnements précédents supposent que, si le manteau vapeur touche le plan triplement tangent au manteau liquide, il s'élève au-dessus de ce plan par augmentation de pression et le coupe par abaissement de pression. Je me propose de faire voir à présent qu'il en est réellement ainsi.

Prenons un plan tritangent avec les points de contact A_1, A_2 et A_3; soient a_1, a_2 et a_3 les projections de ces points. Augmentons la pression P de la quantité dP pendant que la température reste constante. Alors a_1, a_2 et a_3 ne sont plus les projections des trois nouveaux points de contact A'_1, A'_2 et A'_3; je nommerai les nouvelles projections a'_1, a'_2 et a'_3, et l'on comprend que le point a'_1 sera très voisin du point a_1, a'_2 très voisin de a_2 et a'_3 très voisin de a_3.

Elevons maintenant les perpendiculaires a_1A_1, a_2A_2, a_3A_3. Elles couperont le manteau vapeur relatif à la pression $P + dP$ aux points A''_1, A''_2 et A''_3, très voisins de A'_1, A'_2 et A'_3. Or $A_1A''_1 = V_1dP$, $A_2A''_2 = V_2dP$ et $A_3A''_3 = V_3dP$. Menons un plan par les trois points A''_1, A''_2, et A''_3, et comparons la position de ce plan avec celle du plan $A_1A_2A_3$, c.-à-d. du plan tritangent relatif à la pression P. On voit qu'on fait passer le plan $A_1A_2A_3$ à la position $A''_1A''_2A''_3$ en relevant les points A_1, A_2, A_3 des quantités V_1dP, V_2dP et V_3dP.

Le plan tritangent qui correspond à la pression $P + dP$ est $A'_1A'_2A'_3$. Le point A'_1 est situé tout près de A''_1, et la distance verticale de ces deux points est une grandeur du deuxième ordre. Il en est de même pour les points A'_2 et A''_2 d'une part, A'_3 et A''_3 d'autre part, de sorte

que les deux plans $A'_1 A'_2 A'_3$ et $A''_1 A''_2 A''_3$ ne diffèrent que d'une quantité infiniment petite du second ordre; nous sommes donc en droit de considérer comme plan tritangent correspondant à la pression $P + dP$ le plan $A''_1 A''_2 A''_3$ au lieu de $A'_1 A'_2 A'_3$.

Nous pouvons donc dire que par augmentation de pression les trois points de contact du plan tritangent s'élèvent de quantités $V_1 dP$, $V_2 dP$ et $V_3 dP$. Soit a la projection d'un point A du manteau vapeur relatif à la pression P, et du point A'' correspondant à $P + dP$; le point A s'élève par augmentation de pression d'une quantité VdP, de sorte que $AA' = VdP$. Elevons en a une perpendiculaire; cette droite coupe le plan $A_1 A_2 A_3$ correspondant à la pression P en un point R_1 et le plan $A''_1 A''_2 A''_3$ relatif à $P + dP$ en R''. Il est maintenant possible de déduire la longueur du fragment RR'' des déplacements $A_1 A_1''$, $A_2 A''_2$, $A_3 A_3''$. On trouve notamment:

$$RR'' = \alpha_1 . A_1 A_1'' + \alpha_2 . A_2 A_2'' + \alpha_3 . A_3 A_3'',$$

ou bien, remplaçant $A_1 A_1''$ etc. par leurs valeurs:

$$RR'' = (\alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \alpha_3 V_3) dP,$$

où l'on a que $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$; les valeurs de α_1, α_2 et α_3 dépendent d'ailleurs de la position du point a par rapport aux points a_1, a_2 et a_3.

On a donc:

$$AA'' - RR'' = (V - \alpha_1 V_1 - \alpha_2 V_2 - \alpha_3 V_3) dP.$$

Si l'on se demande dans quelles proportions les trois couches L_1, L_2 et L_3 doivent être mises en présence pour qu'elles fournissent ensemble la vapeur V, on trouve qu'il se produit une réaction du genre:

$$\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \alpha_3 L_3 \rightarrow V,$$

où un ou deux des coefficients α_1, α_2 et α_3 peuvent être négatifs. Cette réaction est accompagnée d'une augmentation de volume, savoir $V - \alpha_1 V_1 - \alpha_2 V_2 - \alpha_3 V_3$. Dans l'expression pour $AA'' - RR''$ le coefficient de dP est donc positif; nommant ce coefficient ΔV on a:

$$AA'' - RR'' = \Delta V . dP.$$

Pour des valeurs positives de dP, donc pour une augmentation de pres-

sion, on a $AA'' > RR''$. Cela veut dire que si l'on prend deux points placés verticalement l'un au-dessus de l'autre, l'un sur le manteau vapeur et l'autre sur le plan triplement tangent au manteau liquide, une augmentation de pression fait que le premier point s'élève plus rapidement que le second; par diminution de pression le contraire a lieu. Si le manteau vapeur touche donc le plan triplement tangent, il s'élève au-dessus de celui-ci par augmentation de pression, et le coupe par diminution.

Dans l'examen que nous venons de faire nous avons maintenu la température constante; on peut toutefois conserver la même pression et faire varier la température Par des considérations analogues nous trouvons, en gardant les mêmes notations:

$$AA'' - RR'' = \Delta\eta \,.\, dT.$$

Ici $\Delta\eta$ est l'augmentation d'entropie qui accompagne la réaction:

$$\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \alpha_3 L_3 \rightarrow V;$$

en général $\Delta\eta$ est positif.

Si l'on songe que par augmentation de pression les deux manteaux s'abaissent, on trouve que si le manteau vapeur touche le plan triplement tangent, une augmentation de température doit provoquer leur intersection et une diminution de température leur séparation, par laquelle le manteau vapeur vient au-dessus du plan triplement tangent.

Nous allons à présent nous occuper encore du système de quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$. Les figg. 57, 58 et 59 représentent les divers cas possibles. Les points a_1, a_2 et a_3 représentent les trois couches L_1, L_2 et L_3, le point a la phase vapeur V. Chacune de ces trois figures a été dessinée pour une température déterminée T et une pression P. Elevons la température de la quantité dT tout en maintenant constante la pression; le nouveau plan triplement tangent coupe alors le manteau vapeur, qui est situé au-dessus du plan précédent d'une quantité $\Delta\eta \,.\, dT$. Pour faire en sorte qu'à la température $T + dT$ il y ait de nouveau contact entre le manteau vapeur et le plan triplement tangent, nous devons augmenter la pression d'une quantité dP, telle

que $\Delta V . dP = \Delta\eta . dT$. Si nous nommons ΔQ la quantité de chaleur absorbée pendant la réaction:

$$\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \alpha_3 L_3 \rightarrow V,$$

nous avons

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q}{\Delta V}.$$

Comme ΔV est positif pour des valeurs positives de ΔQ, nous déduisons de là que

„*La tension de vapeur du système des quatre phases* $L_1 + L_2 + L_3 + V$ *augmente par élévation de température.*"

On voit qu'il est possible de calculer l'augmentation de pression du sytème des quatre phases, produite par une augmentation de température, du moment que l'on connaît l'augmentation de volume et la quantité de chaleur absorbée pendant la réaction.

L'équation précédente peut encore être déduite des équations qui déterminent l'équilibre entre la vapeur et la solution.

Nous avons trouvé précédemment que, lorsqu'une vapeur xy est en équilibre avec un liquide x_1y_1:

$$[r(x-x_1)+s(y-y_1)]dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]dy = \\ = V_{0.1}\, dP - \eta_{0.1}\, dT. \quad (86)$$

Pour l'équilibre avec le liquide x_2y_2 nous trouvons de même:

$$[r(x-x_2)+s(y-y_2)]dx+[s(x-x_2)+t(y-y_2)]dy = \\ = V_{0.2}\, dP - \eta_{0.2}\, dT, \quad (87)$$

et pour l'équilibre avec le liquide x_3y_3:

$$[r(x-x_3)+s(y-y_3)]dx+[s(x-x_3)+t(y-y_3)]dy = \\ = V_{0.3}\, dP - \eta_{03}\, dT. \quad (88)$$

Entre les trois équations précédentes nous devons maintenant éliminer dx et dy. Cette élimination s'effectue aisément comme suit. Nous multiplions la première équation par α_1, la seconde par α_2 et la troisième par α_3, puis nous déterminons les coefficients α_1, α_2 et α_3 de telle manière qu'ils satisfassent aux conditions:

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1, \tag{89}$$

$$\alpha_1(x-x_1) + \alpha_2(x-x_2) + \alpha_3(x-x_3) = 0, \tag{90}$$

$$\alpha_1(y-y_1) + \alpha_2(y-y_2) + \alpha_3(y-y_3) = 0. \tag{91}$$

Par addition les coefficients de r, s et t disparaissent et l'on obtient:

$$(\alpha_1 V_{0\cdot 1} + \alpha_2 V_{0\cdot 2} + \alpha_2 V_{0\cdot 3})\, dP = (\alpha_1 \eta_{0\cdot 1} + \alpha_2 \eta_{0\cdot 2} + \alpha_3 \eta_{0\cdot 3})\, dT. \tag{92}$$

Comme:

$$V_{0\cdot 1} = V - V_1 + (x_1 - x)\frac{\partial V}{\partial x} + (y_1 - y)\frac{\partial V}{\partial y},$$

$$V_{0\cdot 2} = V - V_2 + (x_2 - x)\frac{\partial V}{\partial x} + (y_2 - y)\frac{\partial V}{\partial y},$$

$$V_{0\cdot 3} = V - V_3 + (x_3 - x)\frac{\partial V}{\partial x} + (y_3 - y)\frac{\partial V}{\partial y},$$

nous déduisons des équations (89), (90) et (91):

$$\alpha_1 V_{0\cdot 1} + \alpha_2 V_{0\cdot 2} + \alpha_3 V_{0\cdot 3} = V - \alpha_1 V_1 - \alpha_2 V_2 - \alpha_3 V_3; \tag{93}$$

et nous trouvons d'une manière analogue:

$$\alpha_1 \eta_{0\cdot 1} + \alpha_2 \eta_{0\cdot 2} + \alpha_3 \eta_{0\cdot 3} = \eta - \alpha_1 \eta_1 - \alpha_2 \eta_2 - \alpha_3 \eta_3. \tag{94}$$

Les grandeurs α_1, α_2 et α_3 sont maintenant telles que si elles représentent les quantités des liquides L_1, L_2 et L_3 en présence, on obtient un mélange de même composition que la vapeur V. De sorte que:

$$\alpha_1 L_1 + \alpha_2 L_2 + \alpha_3 L_3 \rightarrow V. \tag{95}$$

C'est ce que l'on reconnaît aisément en déduisant des équations (89), (90) et (91) les suivantes:

$$\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)\, x = x,$$

$$\alpha_1 y_1 + \alpha_2 y_2 + \alpha_3 y_3 = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)\, y = y,$$

$$\alpha_1(1 - x_1 - y_1) + \alpha_2(1 - x_2 - y_2) + \alpha_3(1 - x_3 - y_3) = 1 - x - y.$$

Si nous représentons par ΔV l'augmentation de volume qui accom-



pagne la réaction (95) et par ΔQ la quantité de chaleur absorbée, nous avons:

$$\Delta V = V - x_1 V_1 - x_2 V_2 - x_3 V_3$$

et

$$\frac{\Delta Q}{T} = \eta - x_1 \eta_1 - x_2 \eta_2 - x_3 \eta_3 ;$$

il résulte donc de (92) que:

$$T \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta Q}{\Delta V}. \qquad (96)$$

Cette équation (96) détermine la variation de la tension du système des quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$ pour un changement donné de la température. Ce n'est toutefois pas la pression seule qui varie, mais les compositions des trois couches et de la vapeur sont également modifiées. Considérons maintenant les équations (86), (87) et (88). Après division par dT elles déterminent les trois dérivées $\frac{dP}{dT}$, $\frac{dx}{dT}$ et $\frac{dy}{dT}$, et comme la valeur de $\frac{dP}{dT}$ est fournie par l'équation (96), on peut en tirer les valeurs de $\frac{dx}{dT}$ et $\frac{dy}{dT}$. Si dans les équations (86), (87) et (88) on permute les lettres sans indices avec les lettres qui sont affectées de l'indice 1, on trouve aisément les expressions pour $\frac{dx_1}{dT}$ et $\frac{dy_1}{dT}$, et les valeurs de $\frac{dx_2}{dT}$, $\frac{dy_2}{dT}$, $\frac{dx_3}{dT}$, $\frac{dy_3}{dT}$ se déterminent d'une façon analogue. L'influence de la température sur le système de quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$ peut être représentée par quatre courbes, trois courbes de liquides et une courbe des vapeurs. J'ai déjà examiné un pareil système de quatre phases dans un travail précédent [1]), sans m'occuper alors de la composition ni de la tension de la vapeur; à cette époque je n'ai en effet déterminé que la composition des trois couches L_1, L_2 et L_3. Il résulte de ces déterminations qu'en général un système de quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$ peut disparaître par le fait qu'à une certaine température

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 1, 1900.

deux couches deviennent identiques et qu'il ne reste ainsi qu'un système de trois phases. Puisque deux phases deviennent identiques, cette température peut être appelée critique et la pression correspondante est une pression critique. Dans le système eau-éther-succinonitrile j'ai trouvé pour température critique du système des quatre phases $L_1 + L_2 + L_3 + V$ environ 56,5°; mais je n'ai pas mesuré la pression critique. Cette température est une température critique superieure, puisque le système de quatre phases n'existe qu'au-dessous de 56,5°.

Considérons maintenant les phénomènes qui se présentent pendant la distillation; comme nous avons déjà examiné précédemment la distillation des mélanges qui restent homogènes ou se séparent en deux couches, je ne m'occuperai en ce moment que de la distillation d'un système de trois couches.

Suivant la composition de la vapeur nous avons à considérer trois cas, représentés par les figg. 57, 58 et 59.

Examinons d'abord la fig. 57, représentant le cas où la vapeur peut être constituée par un mélange des trois couches a_1, a_2 et a_3. Aussi longtemps que les trois couches sont présentes dans la cornue, la pression ne change pas aussi longtemps que la température reste constante, ou bien la température d'ébullition ne change pas sous pression constante. La masse des trois couches diminue toutefois et pour pouvoir dire quelle couche disparaîtra la première nous devons connaître la proportion dans laquelle les trois couches sont présentes.

Relions le point a (fig. 57) aux trois sommets du triangle $a_1a_2a_3$; nous obtenons alors 3 triangles. Supposons que le point qui représente la composition du mélange total des trois couches soit intérieur au triangle aa_1a_3. Dans ces conditions c'est la couche L_2 qui disparaît par la distillation, et il reste finalement dans la cornue le système des trois phases $L_1 + L_3 + V$. Au moment où disparaît la couche L_2, les couches L_1 et L_3 ont encore les compositions indiquées par les points a_1 et a_3, et la vapeur est encore donnée par le point a. En continuant la distillation, on observe que les deux couches restantes et la vapeur changent de composition suivant les courbes a_1l_1, a_3l_3 et as; d'ailleurs la tension de vapeur diminue, ainsi qu'on le reconnaît à la figure 57 (les flèches indiquent notamment dans quelle direction la pression augmente).

Si la composition moyenne des trois couches est située à l'intérieur

du triangle aa_1a_2, c'est la couche L_3 qui disparaît la première, et il reste les deux couches L_1 et L_2. Si la composition moyenne est intérieure au triangle aa_2a_3, la première couche qui disparaît est L_1.

On voit que dans ces trois cas la distillation du système des quatre phases conduit à un des trois systèmes de trois phases possibles; dans des cas tout particuliers il se peut que deux couches disparaissent à la fois, ou même toutes trois.

Prenons les couches p. ex. dans un rapport tel que la composition moyenne soit représentée par un point de la droite aa_1. Par distillation les deux couches L_2 et L_3 disparaissent alors en même temps de la cornue, et il ne reste que la seule couche L_1. Dans ces conditions une distillation prolongée fait parcourir au résidu désormais homogène une courbe de distillation issue de a_1.

On obtient un phénomène analogue quand la composition totale des trois couches est donnée par un point des droites a_2a ou a_3a.

Dans un seul cas les trois couches disparaissent simultanément, notamment quand la composition moyenne des trois couches est donnée par le point a même.

Nous trouvons ainsi que

„*A un certain point de vue un système de trois couches se comporte, pendant la distillation, comme une substance simple. Aussi longtemps que les trois couches sont présentes dans la cornue, la pression reste constante quand la température ne change pas, et la température reste la même sous pression constante; la composition de la vapeur qui passe ne se modifie pas non plus. En général une des couches finit par disparaître; laquelle, cela dépend des masses initiales des trois couches. Lorsqu'une des couches a disparu, la tension diminue à température constante, ou la température s'abaisse sous pression constante. Les deux couches qui restent dans la cornue changent de composition suivant les deux courbes de liquides, et la vapeur qui distille suivant la courbe de vaporisation d'un des systèmes de trois phases.*"

Passons à la fig. 58, c.-à-d. au cas où deux des couches fournissent la troisième et la vapeur. On a donc la réaction:

$$L_2 + L_3 \rightarrow L_1 + V.$$

Par distillation les deux couches L_2 et L_3 diminuent dans la cornue,

tandis que la quantité de la couche L_1 augmente. Suivant le rapport des masses de L_2 et L_3 ce sera l'une ou l'autre de ces deux couches qui disparaîtra la première, et l'on finira par obtenir ou bien le système des trois phases $L_1 + L_2 + V$, ou bien le système $L_1 + L_3 + V$.

Cela est d'accord avec la fig. 58. Le mélange total des trois couches est donné par un point intérieur au triangle $a_1a_2a_3$. Si ce point est situé, par rapport à la droite aa_1, du côté où est situé le point a_2, la couche L_2 disparaît la première de la cornue, où il reste donc les deux couches L_1 et L_3. On constate donc là une différence considérable avec la fig. 57. En général il y a trois phases, dont une est la phase vapeur.

Dans le cas de la fig. 57, la distillation du système des trois couches peut conduire à ces trois systèmes, suivant le rapport initial des masses des trois couches; par contre, dans le cas de la fig. 58, on ne peut obtenir que deux de ces systèmes, savoir $L_1 + L_2 + V$ et $L_1 + L_3 + V$. Du moment que l'on a obtenu un de ces systèmes, les phénomènes présentés par une distillation ultérieure sont ceux d'une distillation de deux couches.

On voit que la distillation de trois couches liquides ne conduit jamais au système de trois phases $L_2 + L_3 + V$; par contre, on reconnaît à la fig. 58 que la distillation du système $L_2 + L_3 + V$ conduit au système des quatre phases. Mais une distillation prolongée fait de nouveau disparaître une des couches, de sorte qu'il reste finalement un des deux autres systèmes de trois phases possibles.

Les phénomènes sont autres encore dans le cas de la fig. 59; là, la réaction dans le système des quatre phases est $L_1 \rightarrow L_2 + L_3 + V$.

La distillation des trois couches fait donc disparaître la couche L_1, et ce sont toujours les couches L_2 et L_3 qui restent comme résidu dans la cornue. Les deux autres systèmes de trois phases: $L_1 + L_3 + V$ et $L_1 + L_2 + V$ ne s'obtiennent donc jamais par la distillation des trois couches. Au contraire, quand on distille un de ces derniers systèmes, on peut régénérer le système des quatre phases.

Dans la distillation d'un système de trois couches on peut donc distinguer trois cas principaux, que l'on peut représenter schématiquement de la manière suivante:



$$L_1 + L_2 + L_3 + V \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} L_1 + L_2 + V \\ L_1 + L_3 + V \\ L_2 + L_3 + V \end{array} \right. \text{(fig. 57)}$$

$$L_2 + L_3 + V \rightarrow L_1 + L_2 + L_3 + V \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} L_1 + L_2 + V \\ L_1 + L_3 + V \end{array} \right. \text{(fig. 58)}$$

$$\left. \begin{array}{l} L_1 + L_2 + V \\ L_1 + L_3 + V \end{array} \right\} \rightarrow L_1 + L_2 + L_3 + V \rightarrow L_2 + L_3 + V \text{ (fig. 59).}$$

Les flèches indiquent l'ordre de succession des systèmes pendant la distillation. Dans le cas de la fig. 57, on voit p. ex. que par distillation du système des quatre phases il se forme un des trois systèmes de trois phases.

Dans le cas de la fig. 58 on peut partir du système de trois phases $L_2 + L_3 + V$. Pendant la distillation la tension de vapeur diminue constamment jusqu'à ce que la troisième couche apparaît, donnant ainsi naissance au système des quatre phases. Aussi longtemps que les trois couches coexistent dans la cornue, la pression reste constante; mais bientôt une des couches disparaît et il se forme un des systèmes $L_1 + L_2 + V$ ou $L_1 + L_3 + V$, et la tension de vapeur diminue de nouveau.

Dans le cas de la fig. 59, on peut partir indifféramment du système $L_1 + L_2 + V$ ou de $L_1 + L_3 + V$; la distillation, pendant laquelle la pression s'abaisse, conduit au système des quatre phases. Aussi longtemps que les trois couches coexistent. la tension de vapeur ne change pas, mais on obtient finalement le système de trois phases $L_2 + L_3 + V$ et la tension de vapeur va en diminuant.

En général la distillation d'un système de quatre phases conduit ainsi à un système de trois phases; la distillation de ce système de trois phases conduit à son tour à un système de deux phases: $L + V$, dont le résidu L se déplace suivant une courbe de distillation de résidu; cette courbe s'approche, comme nous l'avons vu plus haut, asymptotiquement d'un point de distillation.

IV. Influence de substances étrangères sur la tension de vapeur et le point d'ébullition de mélanges binaires.

A. *Mélanges homogènes.*

Nous allons à présent examiner l'influence de l'addition d'une troisième composante sur la tension de vapeur d'un système binaire à température constante ou sur sa température d'ébullition sous pression constante.

Soient

$$1 \text{ mol. } A,\ x_1 \text{ mol. } B \text{ et } y_1 \text{ mol. } C$$

la composition du liquide, et

$$1 \text{ mol. } A,\ x \text{ mol. } B \text{ et } y \text{ mol. } C$$

celle de la vapeur.

Nous représenterons de nouveau par ζ_1, η_1 et V_1 le potentiel thermodynamique, l'entropie et le volume d'une masse liquide contenant une molécule-gramme de la composante A, et par ζ, η et V les éléments correspondants d'une quantité de vapeur contenant une molécule-gramme de A.

Les conditions d'équilibre sont:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1$$
$$\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y} = \zeta_1 - x_1\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 - y_1\left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)_1 \tag{86}$$

Nous allons nous demander comment change la pression d'un liquide qui contient x_1 mol. B sur 1 mol. A, quand on y ajoute des quantités variables de la composante C. Dans les équations (86) nous devons donc considérer x_1 comme une constante, mais y_1 comme une variable puisque nous voulons faire varier la quantité de la troisième composante. La vapeur change évidemment de composition par l'addition de C au liquide, de sorte que nous devons considérer x et y comme des variables.



En différentiant les équations (86) par rapport à y_1, x, y et P, nous obtenons:

$$r dx + s dy + \frac{\partial V}{\partial x} dP = s_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial x_1} dP, \qquad (87)$$

$$s dx + t dy + \frac{\partial V}{\partial y} dP = t_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial y_1} dP, \qquad (88)$$

$$-(rx + sy)\, dx - (sx + ty)\, dy + \left(V - x\frac{\partial V}{\partial x} - y\frac{\partial V}{\partial y}\right) dP =$$
$$= -(s_1 x_1 + t_1 y_1)\, dy_1 + \left(V_1 - x_1\frac{\partial V_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right) dP. \qquad (89)$$

Additionnant ces équations membre à membre, après avoir multiplié (87) par x et (88) par y, nous trouvons:

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{s_1(x_1 - x) + t_1(y_1 - y)}{V_{1\cdot 0}},$$

où

$$V_{1\cdot 0} = V_1 - V + (x - x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1} + (y - y_1)\frac{\partial V_1}{\partial y_1},$$

expression qui a une valeur négative. L'équation (90) nous apprend ainsi comment varie la tension de vapeur du mélange quand on fait varier la proportion de la troisième composante. Demandons-nous d'abord dans quelles circonstances il y aura un maximum ou un minimum de tension de vapeur. On a alors $\frac{dP}{dy_1} = 0$, ce qui donne, en vertu de (90),

$$s_1(x_1 - x) + t_1(y_1 - y) = 0. \qquad (91)$$

Il est possible de satisfaire à cette équation en posant $x_1 = x$ et $y_1 = y$, ce qui revient à dire que la vapeur et le liquide ont la même composition. Il existe toutefois un autre cas encore.

Nous avons notamment trouvé plus haut, pour l'équation d'une courbe de vaporisation à température et pression constantes,

$$[r_1(x_1 - x) + s_1(y_1 - y)]\, dx + [s_1(x_1 - x) + t_1(y_1 - y)]\, dy = 0. \qquad (92)$$

Tenant compte de (91), nous déduisons de là:

$$\frac{dy}{dx} = \infty. \qquad (93)$$

Voici ce que cela signifie. Si nous ajoutons à un liquide binaire une quantité croissante d'une troisième composante, le point qui représente la composition du mélange parcourt une droite. Si cette droite est tangente à une courbe de vaporisation, la pression à laquelle cette courbe se rapporte est la pression maxima ou minima que l'on peut atteindre en ajoutant une troisième composante à la solution binaire.

Supposons maintenant que nous ajoutions à une solution binaire une toute petite quantité d'une troisième composante. Dans (90) y_1 et y deviennent alors infiniment petits, tandis que x_1 et x restent finis. Pour s_1 et t_1 nous devons d'ailleurs prendre les valeurs qu'ont ces grandeurs pour des valeurs infiniment petites de y_1.

Mettons la valeur de ζ_1 sous la forme simple:

$$\zeta_1 = RT(\chi_1 + x_1 \log x_1 + y_1 \log y_1), \tag{94}$$

où χ_1 est de nouveau une fonction qui ne présente rien de remarquable pour $x_1 = 0$ et $y_1 = 0$. Nous obtenons ainsi:

$$s_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1 \partial y_1} = RT \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}. \tag{95}$$

$$t_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial y_1^2} = RT \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial y_1^2} + \frac{RT}{y_1}. \tag{96}$$

Pour $y_1 = 0$ les valeurs de $\dfrac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}$ et $\dfrac{\partial^2 \chi_1}{\partial y_1^2}$ sont finies, de sorte que

$$y_1 t_1 = RT y_1 \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial y_1^2} + RT \tag{97}$$

se rapproche de RT pour des valeurs infiniment petites de y_1.

Substituons ces valeurs de s_1 et t_1 dans (90); nous obtenons ainsi:

$$\frac{dP}{dy_1} = \left(\frac{y}{y_1} - 1\right) \frac{RT}{\Delta V} + (x - x_1) \frac{RT}{\Delta V} \cdot \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1} \tag{98}$$

où $\Delta V = -V_{1 \cdot 0} = -V_1 + V - (x - x_1) \dfrac{\partial V_1}{\partial x_1}$, ce qui est une gran-

deur positive. (Le membre $(y-y_1)\frac{\partial V_1}{\partial y_1}$ disparaît en effet pour des valeurs infiniment petites de y et y_1).

J'ai séparé en deux portions la valeur de $\frac{dP}{dy_1}$. Considérons le premier terme, savoir

$$\left(\frac{y}{y_1}-1\right)\frac{RT}{\Delta V}. \tag{99}$$

La composition de la nouvelle composante est donnée par y dans la phase vapeur et par y_1 dans le liquide. Le rapport $\frac{y}{y_1}$ peut donc être tout aussi bien supérieur à l'unité qu'inférieur; il suit de là que l'expression (99) peut être positive ou négative.

Supposons pour un moment que dans l'expression (98) le deuxième terme du second membre disparaisse; on aurait alors tout simplement

$$\frac{dP}{dy_1}=\left(\frac{y}{y_1}-1\right)\frac{RT}{\Delta V}. \tag{100}$$

C'est là une formule connue, applicable à une substance pure où l'on ajoute une nouvelle substance; elle signifie que

„*Par l'addition d'une nouvelle composante à une* ***substance pure, la*** *tension de vapeur* ***s'abaisse ou s'élève*** *suivant* ***que la nouvelle substance*** *est présente en* ***plus grande*** *quantité* ***dans le liquide ou dans la vapeur.***"

Mais pour un mélange binaire on a l'équation (98), et il se peut que le second membre de cette équation ait non seulement une autre valeur que (100), mais même un autre signe.

On voit ainsi que la règle pour la variation de la tension de vapeur d'une substance pure par l'addition d'une nouvelle composante ne s'applique pas à un mélange binaire, de sorte que

„*L'augmentation ou la diminution* ***de tension de vapeur d'un mélange*** *binaire, par addition d'une troisième composante*, ***ne dépend pas*** *uniquement du partage* ***de celle-ci*** *entre le liquide* ***et la*** *vapeur.*" C'est ainsi que l'on peut observer dans ce cas une augmentation de pression alors que, par analogie avec les substances pures, c.-à-d. en considérant le partage de la composante additionnelle entre le liquide et la vapeur, on s'attendrait à une diminution de tension de vapeur.

Ce n'est que dans un seul cas que l'analogie est parfaite, notamment

quand $x_1 = x$, de sorte que l'équation (98) se réduit à (100). Mais si $x_1 = x$, la vapeur du mélange binaire a la même composition que ce mélange même, et la tension de vapeur est un maximum ou un minimum. Nous trouvons ainsi que

„Après addition d'une substance étrangère, les mélanges binaires dont la tension de vapeur est un maximum ou un minimum se comportent comme des substances simples."

Examinons encore un cas dont je m'occuperai plus amplement à une autre occasion, notamment celui des mélanges d'eau, d'acétone et de phénol. Ainsi que je le communiquerai plus tard, l'expérience a appris que l'addition de phénol à l'eau pure augmente la tension de vapeur, tandis qu'en ajoutant du phénol à des mélanges d'eau et d'acétone on abaisse la tension, dès que la proportion d'acétone dépasse une certaine valeur.

Représentons la composition de la solution par 1 mol. eau, x_1 mol. acétone et y_1 mol. phénol, et celle de la vapeur par 1 mol. eau, x mol. acétone et y mol. phénol. Prenons le premier cas, celui où l'on ajoute du phénol à l'eau pure. On doit alors poser $x_1 = x = 0$ et l'équation (98) devient identique à (100). Comme l'analyse a appris que $y > y_1$, c'est-à-dire que la concentration en phénol est plus grande pour la vapeur que pour la solution, on a d'après (100):

$$\frac{dP}{dy_1} > 0,$$

et l'addition de phénol entraîne une augmentation de tension de vapeur. Prenons maintenant un mélange d'eau et d'acétone, mais ne contenant que peu d'acétone de sorte que x_1 et x sont très petits. Puisque la concentration en acétone est plus grande dans la vapeur que dans la solution on a $x > x_1$. Mais, bien que nous connaissions le signe de $x - x_1$, celui de l'expression $(x - x_1)\dfrac{RT}{\Delta V}\dfrac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}$ nous est encore inconnu, puisque cette expression peut être positive ou négative, suivant le signe de $\dfrac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}$. Si nous admettons que cette dernière expression est négative, le second membre de (98) se compose d'un terme positif et d'un terme négatif. Il se peut donc que pour une valeur déterminée de x_1, c.-à-d.

pour une certaine concentration en acétone de la solution, $\frac{dP}{dy_1}$ s'annule. Dans ces conditions l'addition de phénol ne modifie pas la tension de vapeur.

Pour des valeurs de x_1 encore plus grandes, donc pour des proportions encore plus fortes d'acétone, le second membre, donc aussi $\frac{dP}{dy}$, devient < 0, et la tension de vapeur diminue par addition de phénol. Cela est d'accord avec les résultats obtenus.

Examinons à présent le cas où la nouvelle composante n'existe pas dans la vapeur. Dans l'équation (98) nous devons alors poser $y = 0$, et nous obtenons ainsi

$$\frac{dP}{dy_1} = -\frac{RT}{\Delta V} + (x - x_1)\frac{RT}{\Delta V} \cdot \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}. \qquad (101)$$

Supposons d'abord que nous ajoutions une composante à une substance simple; comme dans ce cas $x_1 = x = 0$, nous obtenons

$$\frac{dP}{dy_1} = -\frac{RT}{\Delta V}, \qquad (102)$$

ce qui donne la règle connue:

„*Si l'on ajoute à une substance pure une autre substance qui ne passe pas dans la vapeur, la tension de vapeur s'abaisse.*"

Dans l'équation (101) le second membre n'est pas nécessairement négatif; il peut aussi être positif, de sorte que

„*L'addition à un mélange binaire d'une nouvelle substance qui n'entre pas dans la vapeur peut entraîner une augmentation de la tension de vapeur, tout aussi bien qu'une diminution.*"

Mais encore une fois, si le mélange binaire est tel que $x = x_1$, on retrouve (102), c.-à-d. que

„*Si l'on ajoute une troisième substance à un mélange binaire dont la tension de vapeur est un maximum ou un minimum, ce mélange se comporte comme une substance pure.*"

Nous avons admis jusqu'ici que les composantes du mélange binaire existent toutes deux dans la vapeur. Si nous admettons maintenant que

la vapeur ne contienne qu'une seule composante, nous avons à poser $x = 0$. Or, pour $x = 0$ et $y = 0$, l'équation (98) donne:

$$\frac{dP}{dy_1} = -\frac{RT}{\Delta V} - x_1 \frac{RT}{\Delta V} \cdot \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}. \tag{103}$$

Si la valeur de $\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}$ est négative et suffisamment grande $\frac{dP}{\partial y_1}$ peut de nouveau devenir positif, c.-à-d. qu'on peut encore trouver une augmentation de tension de vapeur.

Nous tirons donc cette conclusion générale que

„*Les lois qui régissent la variation de la tension de vapeur d'une substance pure par addition d'une substance étrangère ne sont pas applicables à des mélanges binaires. Seuls les mélanges à tension de vapeur maxima ou minima se conduisent comme une substance pure.*"

Dans ce qui précède, nous avons admis que la température restait constante. Supposons maintenant que la pression reste constante et demandons-nous quelle est l'influence de l'addition d'un corps étranger sur le point d'ébullition d'un mélange binaire.

Dans les trois équations (86) nous devons maintenant considérer y_1, x, y et T comme variables; nous trouvons:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{s_1(x_1 - x) + t_1(y_1 - y)}{-\eta_{1\cdot 0}}, \tag{104}$$

où $-\eta_{1\,0} = -\eta_1 + \eta + (x_1 - x)\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} + (y_1 - y)\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}$, ce qui est une expression positive. Si nous représentons par ΔQ la quantité de chaleur que l'on doit apporter pendant la réaction, nous obtenons

$$-\eta_{1\cdot 0} = \frac{\Delta Q}{T};$$

et, si nous remplaçons de nouveau s_1 et t_1 par les valeurs déduites de (94), nous trouvons l'équation:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{RT^2}{\Delta Q}\left(1 - \frac{y}{y_1}\right) + \frac{RT^2}{\Delta Q}(x_1 - x)\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}, \tag{105}$$

qui exprime la variation de la température d'ébullition d'un mélange binaire où l'on ajoute une petite quantité d'une substance étrangère.

Si au lieu d'un mélange binaire nous prenons une substance pure, nous devons poser $x_1 = x = 0$, et nous obtenons la formule connue:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{RT^2}{\Delta Q}\left(1 - \frac{y}{y_1}\right). \tag{106}$$

Nous voyons de nouveau que c'est le signe du second terme du second membre de (105) qui doit décider si $\frac{dT}{dy_1}$ est positif ou négatif, de sorte qu'en général nous concluons encore une fois que

*„Les lois de la variation de la température d'ébullition d'une substance pure par l'addition d'une substance étrangère ne sont plus applicables quand on remplace la substance pure par un mélange binaire. **Mais un mélange binaire à tension de vapeur maxima ou minima se conduit comme une substance pure.**"*

Des divers cas qui peuvent se présenter, je n'en considérerai qu'un seul. Si nous dissolvons une petite quantité de Na_2CO_3 dans de l'eau pure, nous observons une *élévation* du point d'ébullition. Cette observation est d'accord avec l'équation (106). Comme Na_2CO_3 n'existe pas dans la vapeur, nous avons en effet à y poser $y = 0$, de sorte que

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{RT^2}{\Delta Q}, \tag{107}$$

et cette équation exprime réellement que par addition de Na_2CO_3 à de l'eau pure la température d'ébullition s'élève. Si nous ajoutons Na_2CO_3 à de l'alcool pur, nous obtenons encore une élévation du point d'ébullition, puisque l'équation (107) s'applique à ce cas aussi.

Qu'adviendra-t-il maintenant si l'on ajoute Na_2CO_3 à un mélange d'eau et d'alcool? L'équation (108) n'est plus applicable; à sa place nous obtenons, en posant $y = 0$ dans (105), cette autre:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{RT^2}{\Delta Q} + \frac{RT^2}{\Delta Q}(x_1 - x)\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}. \tag{108}$$

Dans cette équation $x > x_1$, c.-à-d. que la concentration de l'alcool est plus grande dans la vapeur que dans le liquide; $x_1 - x$ est donc

négatif. Si donc $\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial x_1 \partial y_1}$ a une valeur positive suffisamment élevée, $\frac{dT}{dy_1}$ peut devenir négatif.

Tel est en effet le cas, et Na_2CO_3 donne, dans des solutions aqueuses d'alcool dont la concentration dépasse une certaine valeur ($\pm$ 2 %), non une élévation du point d'ébullition, mais un *abaissement*.

Cet exemple a été étudié dans mon laboratoire par M. KETNER [1]).

B. *Mélanges hétérogènes.*

Nous allons examiner maintenant l'influence de l'addition d'une nouvelle composante sur le point d'ébullition ou la tension de vapeur d'un mélange binaire, lorsque ce mélange n'est plus homogène mais se sépare en deux couches.

Imaginons p. ex. que nous ayons deux couches formées d'eau et de phénol; de pareilles couches existent au-dessous de 68°. Ajoutons-y une troisième composante, p. ex. de l'acétone; à température constante la tension de vapeur se modifie, et sous pression constante la température d'ébullition. Les deux couches ainsi que la vapeur contiennent les trois substances, et nous représenterons en général par

$$1 \text{ mol. } A,\ x_1 \text{ mol. } B,\ y_1 \text{ mol. } C$$

la composition de l'une des couches, par

$$1 \text{ mol. } A,\ x_2 \text{ mol. } B,\ y_2 \text{ mol. } C$$

la composition de l'autre, et par

$$1 \text{ mol. } A,\ x \text{ mol. } B,\ y \text{ mol. } C$$

celle de la vapeur.

Les conditions d'équilibre sont à présent:

$$\begin{gathered}\frac{\partial\zeta}{\partial x}=\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_1=\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_2 \qquad \frac{\partial\zeta}{\partial y}=\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1=\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_2, \\ \zeta-x\frac{\partial\zeta}{\partial x}-y\frac{\partial\zeta}{\partial y}=\left(\zeta-x\frac{\partial\zeta}{\partial x}-y\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1=\left(\zeta-x\frac{\partial\zeta}{\partial x}-y\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_2\end{gathered} \qquad (109)$$

[1]) Dissertation, Leyde, 1901.

Si nous maintenons constante la température, nous avons à considérer, dans cette équation, x, x_1, x_2, y, y_1, y_2 et P comme variables. Nous obtenons ainsi les équations:

$$r_1 dx_1 + s_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial x_1} dP = r dx + s dy + \frac{\partial V}{\partial x} dP, \tag{110}$$

$$s_1 dx_1 + t_1 dy_1 + \frac{\partial V_1}{\partial y_1} dP = s dx + t dy + \frac{\partial V}{\partial y} dP, \tag{111}$$

$$-(r_1 x_1 + s_1 y_1) dx_1 - (s_1 x_1 + t_1 y_1) dy_1 + \left(V_1 - x_1 \frac{\partial V_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial V_1}{\partial y_1}\right) dP =$$
$$= -(rx + sy) dx - (sx + ty) dy + \left(V - x \frac{\partial V}{\partial x} - y \frac{\partial V}{\partial y}\right) dP, \tag{112}$$

auxquelles viennent s'en ajouter encore trois autres analogues, que l'on obtient en affectant de l'indice 2 les lettres sans indice.

Des équations (110), (111) et (112) nous déduisons:

$$[r_1(x - x_1) + s_1(y - y_1)] dx_1 + [s_1(x - x_1) +$$
$$+ t_1(y - y_1)] dy_1 = - V_{1\cdot 0} dP \tag{113}$$

et des trois autres analogues:

$$[r_1(x_2 - x_1) + s_1(y_2 - y_1)] dx_1 + [s_1(x_2 - x_1) +$$
$$+ t_1(y_2 - y_1)] dy_1 = - V_{1\cdot 2} dP, \tag{114}$$

où $V_{1\cdot 0}$ et $V_{1\cdot 2}$ ont les valeurs connues. Si nous admettons que la nouvelle composante n'est présente qu'en très petite quantité, de sorte que y_1, y_2 et y sont voisins de zéro, tandis que $y_1 t_1$ est très rapproché de RT (voir équ. 97), les équations (113) et (114) deviennent:

$$r_1(x - x_1) dx_1 + \left[s_1(x - x_1) + \frac{RT}{y_1}(y - y_1)\right] dy_1 =$$
$$= \left[- V_1 + V - (x - x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right] dP,$$

$$r_1(x_2 - x_1) dx_1 + \left[s_1(x_2 - x_1) + \frac{RT}{y_1}(y_2 - y_1)\right] dy_1 =$$
$$= \left[- V_1 + V_2 - (x_2 - x_1)\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right] dP.$$

Il suit de là que

$$\frac{dP}{dy_1}=\frac{RT}{y_1}\cdot\frac{(x_2-x_1)y+(x-x_2)y_1+(x_1-x)y_2}{(x_2-x_1)V+(x-x_2)V_1+(x_1-x)V_2}. \qquad (115)$$

Cette équation donne la variation que subit la pression quand on ajoute, à température constante, une troisième composante à un mélange binaire composé de deux couches.

Considérons d'abord le dénominateur de (115). Nous supposerons toujours $x_2 > x_1$. Aussi longtemps que les deux couches ne contiennent pas encore la troisième composante, on peut avoir, entre les deux couches L_1 et L_2 et la vapeur V, une réaction comme:

$$(x_1-x)L_1+(x-x_2)L_2=(x_2-x_1)V. \qquad (116)$$

Le dénominateur de (115) exprime l'accroissement de volume qui accompagne cette réaction et est donc positif. D'après (31) la vapeur se forme aux dépens des deux couches. On peut maintenant distinguer deux cas. La vapeur peut avoir notamment une composition telle qu'elle se forme aux dépens des deux couches, de sorte que $x_2 > x > x_1$. Dans ces conditions on obtient la vapeur en mélangeant les deux couches dans un rapport déterminé. Mais il se peut aussi que la vapeur ait une composition telle que $x > x_2 > x_1$ ou bien $x_2 > x_1 > x$; dans ces conditions la vapeur et l'une des deux couches se forment aux dépens de l'autre. Si dans ce cas on voulait obtenir la vapeur par un mélange des deux couches, on devrait faire le mélange dans un rapport tel que la quantité de l'une des couches fût négative.

Dans la suite je donnerai au mélange des deux couches, prises dans un rapport tel que le mélange ait la même composition que la vapeur, le nom de „*mélange réduit*".

Le dénominateur de (115) exprime donc l'accroissement que subit le volume lorsque (x_2-x_1) molécules-grammes du mélange réduit s'évaporent. Considérons maintenant le numérateur; $(x_2-x_1)\,y$ est la quantité de la troisième composante présente dans x_2-x_1 molécules-grammes de la vapeur, $(x_2-x)y_1+(x-x_1)y_2$ est la quantité de la troisième composante présente dans x_2-x_1 molécules-grammes du mélange réduit. Le numérateur sera donc positif si la nouvelle composante est présente en plus grande quantité dans la vapeur que dans le mélange réduit.

Nous concluons de là que

„Si l'on ajoute à température constante une troisième composante à un mélange binaire séparé en deux couches, la tension de vapeur s'élève quand la concentration de la nouvelle composante est plus grande dans la vapeur que dans le mélange réduit; elle s'abaisse au contraire quand la concentration dans la vapeur est la plus faible."

Si l'on remplace l'expression *„mélange réduit"* par liquide, on constate que l'analogie avec la règle pour une substance pure est parfaite.

Représentons par c_v la concentration dans la vapeur et par c_l celle du mélange réduit; si nous représentons en outre par ΔV l'augmentation que subit le volume quand une quantité du mélange réduit contenant 1 mol. A passe à l'état de vapeur, nous pouvons écrire l'équation (115) sous la forme:

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{RT}{y_1} \frac{c_v - c_l}{\Delta V}, \qquad (117)$$

où l'on a donc: $(x_2 - x_1) c_l = (x_2 - x) y_1 + (x - x_1) y_2$.

La concentration c_v est évidemment toujours positive; quant à la valeur de c_l, elle peut être positive ou négative. Deux cas peuvent en effet se présenter:

1. La vapeur a une composition telle qu'elle peut être formée par un mélange des deux couches liquides. On a donc $x_2 > x > x_1$ où, comme nous venons d'admettre, $x_2 > x_1$. Les différences $x_2 - x_1$, $x_2 - x$ et $x - x_1$ sont donc toutes positives, de sorte que c_l aussi est positif.

2. La vapeur a une composition telle qu'elle s'obtient avec une des couches aux dépens de l'autre. Dans ce cas on a ou bien $x_2 > x_1 > x$, ou bien $x > x_2 > x_1$, de sorte que c_l *peut* devenir négatif.

On voit ainsi que la solubilité réduite de la nouvelle composante est toujours positive quand la vapeur peut s'obtenir par mélange des deux couches. Dans le cas contraire la solubilité réduite *peut* devenir négative.

Prenons comme exemple le mélange binaire d'eau et de phénol, séparable en deux couches au-dessous de 68°. Ainsi que je l'ai montré antérieurement, la vapeur a une composition telle que la couche aqueuse peut se séparer en vapeur et en la couche riche en phénol. Par addition d'une troisième composante, la solubilité réduite peut donc devenir négative. Tel n'est pourtant *pas* le cas pour l'acétone, où c_l a, comme je le fera voir plus tard, une valeur positive, mais telle que $c_v > c_l$.

L'équation (117) nous apprend ainsi que par addition d'acétone la tension de vapeur doit augmenter, ce que j'ai en effet observé.

Examinons le cas où la nouvelle composante n'entre pas dans la vapeur. Comme c_v est nul, l'équation (117) donne dans ce cas:

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{RT}{y_1} \cdot \frac{-c_l}{\Delta V} \tag{118}$$

Il y a deux cas possibles: ou bien c_l est positif et la tension de vapeur s'abaisse, ou bien c_l est négatif et la tension s'élève. On voit donc que

„Si l'on ajoute à un mélange binaire séparé en deux couches, la température restant constante, une troisième composante qui ne passe pas dans la vapeur, la tension de vapeur s'abaisse quand la composition de la vapeur est telle qu'elle peut être obtenue par un mélange des deux couches, mais si la vapeur a une autre composition la tension de vapeur peut s'élever."

Examinons maintenant comment varie le point d'ébullition, la pression restant constante.

A la place des équations (113) et (114) nous déduisons maintenant de (109) les deux suivantes:

$$[r_1(x - x_1) + s_1(y - y_1)]dx_1 + [s_1(x - x_1) + t_1(y - y_1)]dy_1 = \eta_{1\cdot 0}\, dT, \tag{119}$$

$$[r_1(x_2 - x_1) + s_1(y_2 - y_1)]dx_1 + [s_1(x_2 - x_1) + t_1(y_2 - y_1)]dy_1 = \eta_{1\cdot 2}\, dT. \tag{120}$$

Si nous admettons que la nouvelle composante n'est ajoutée qu'en toute petite quantité, y_1, y_2 et y tendent vers 0 et $t_1 y_1$ vers la limite RT. Au lieu des équations (119) et (120) nous écrivons donc:

$$r_1(x - x_1)dx_1 + \left[s_1(x - x_1) + \frac{RT}{y_1}(y - y_1)\right]dy_1 = \left[\eta_1 - \eta + (x - x_1)\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right]dT$$

$$r_1(x_2-x_1)\,dx_1+\left[s_1(x_2-x_1)+\frac{RT}{y_1}(y_2-y_1)\right]dy_1=$$
$$\left[\eta_1-\eta_2+(x_2-x_1)\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right]dT.$$

Nous déduisons de là:

$$\frac{dT}{dy_1}=-\frac{RT}{y_1}\,\frac{(x_2-x_1)y+(x-x_2)y_1+(x_1-x)y_2}{(x_2-x_1)\eta+(x-x_2)\eta_1+(x_1-x)\eta_2}. \qquad (121)$$

Cette équation, nous la mettrons de nouveau sous une autre forme, savoir:

$$\frac{dT}{dy_1}=-\frac{RT^2}{y_1}\,\frac{c_v-c_l}{\Delta Q}, \qquad (122)$$

où c_v et c_l ont la même signification que plus haut, et où ΔQ est la quantité de chaleur que l'on doit apporter pour transformer le mélange réduit en vapeur.

De l'équation (122) nous tirons des déductions analogues à celles tirées de (117). Je me bornerai à considérer le cas où la nouvelle substance n'entre pas dans la vapeur, de sorte que $c_v=0$.

L'équation (121) donne, dans ces conditions:

$$\frac{dT}{dy_1}=\frac{RT^2}{y_1}\cdot\frac{c_l}{\Delta Q}. \qquad (123)$$

Cette équation nous apprend que

„Si l'on ajoute à un mélange binaire séparé en deux couches, la pression restant constante, une nouvelle substance qui ne passe pas dans la vapeur, le point d'ebullition s'élève quand la vapeur peut s'obtenir par mélange des deux couches. Il peut s'abaisser dans les autres cas."

L'abaissement du point d'ébullition s'observe donc quand c_l est négatif. Or:

$$(x_2-x_1)c_l=(x_2-x)y_1+(x-x_1)y_2.$$

Prenons comme exemple les deux couches dans le système: eau-phénol. Soient 1 mol. H_2O et x_1 mol. phénol la composition de la couche la plus riche en eau (L_1), et 1 mol. H_2O et x_2 mol. phénol celle de la couche la plus riche en phénol (L_2). Ainsi qu'il a été dit précédemment,

la composition de la vapeur — x mol. phénol sur 1 mol. H_2O — est telle que $x_2 > x_1 > x$.

Posons maintenant

$$(x_2 - x_1) c_l = (x_2 - x) y_1 - (x_1 - x) y_2,$$

où $x_2 - x_1$, $x_2 - x$ et $x_1 - x$ sont positifs. Il s'ensuit que c_l est négatif si y_2 est suffisamment grand. Cette expression nous apprend d'ailleurs que y_2 doit être plus grand que y_1, puisque $x_2 - x$ est plus grand que $x_1 - x$. Dans le système eau-phénol une substance étrangère ne produira donc un abaissement du point d'ébullition que si sa solubilité dans la couche la plus riche en phénol est beaucoup plus forte que dans la couche aqueuse.

En général on peut donc dire que

„Si l'on ajoute à un mélange binaire séparé en deux couches, la pression restant constante, une nouvelle substance qui ne passe pas dans la vapeur, on n'observera un abaissement du point d'ébullition que dans le cas où l'une des couches (L_1) a une composition telle qu'elle peut donner naissance à la fois à la vapeur et à la seconde couche (L_2), et si la nouvelle substance est beaucoup plus soluble dans cette dernière couche (L_2) que dans la première."

Il nous reste encore à considérer le cas où la vapeur est constituée par une seule des deux composantes du système binaire. Dans ces conditions nous devons poser $x = 0$. Je ne m'en occuperai toutefois pas, le lecteur pouvant aisément trouver lui-même dans quels cas la tension de vapeur diminue, de sorte que le point d'ébullition s'élève, et dans quels autres la tension augmente, de sorte que le point d'ébullition s'abaisse.

Leyde, Laboratoire de chimie inorganique de l'Université.

PRODROME D'UNE FLORE MYCOLOGIQUE OBTENUE PAR LA CULTURE SUR GÉLATINE PRÉPARÉE DE LA TERRE HUMEUSE DU SPANDERSWOUD, PRÈS DE BUSSUM,

PAR

C. A. J. A. OUDEMANS,

Dr. en Médecine et en Sciences naturelles, Prof. de Botanique en retraite

ET

C. J. KONING,

Pharmacien à Bussum.

INTRODUCTION.

Quand on soumet à un examen microscopique, même superficiel, l'humus de nos bois, on y reconnaît partout et en toutes directions des fils de mycélium; ces fils, de la nature des champignons, doivent évidemment être issus de spores et, placés dans des circonstances favorables, ils doivent pouvoir régénérer les organismes dans lesquels ces spores se sont formées.

On serait cependant fort désappointé si l'on s'imaginait qu'il doit être aisé de trouver sur le même humus ces organismes eux-mêmes, et que l'on pourrait donc, sans trop de peine, apprendre à connaître leurs formes et déterminer la place qui doit leur être assignée dans le système mycologique. Les formes de dimensions plus ou moins considérables, comme des espèces de *Mycena*, *Collybia*, *Marasmius*, toutes connues dans notre pays sous le nom vulgaire de „paddestoelen", n'échapperaient certainement pas à notre attention, mais des formes plus petites, qu'on appelle microscopiques, appartenant aux moisissures et aux mucorinées, ne sauraient être suffisamment bien distinguées à l'œil nu; d'autre part leur texture est si fragile et par conséquent leur existence si passagère que l'occasion de les trouver et de les étudier peut être considérée comme ne se présentant jamais ou que très rarement.

Cependant ces derniers organismes, les *petits* comme les *très petits* [1]), jouent un rôle reconnu depuis longtemps comme très important par les naturalistes, parce que les processus chimiques, qui s'accomplissent dans les couches supérieures du sol sylvestre, sont sans aucun doute intimement liés à leur présence.

Mais, si l'on demande ce que nous connaissons actuellement de ces organismes et de leur influence, la réponse est très décourageante; on peut s'en convaincre en ouvrant le livre de M. EWALD WOLLNY (Die Zersetzung der organischen Stoffe und die Humusbildungen, mit Rücksicht auf die Bodenkultur, Heidelberg, 1897), un ouvrage qui ne date encore que de quatre années et en son genre le travail le plus récent. Dans le chapitre IV (Morphologie der Mikroorganismen der Zersetzungsvorgängen), nous voyons que 10 pages seulement sont consacrées à la genèse des moisissures; il n'y est question que des genres *Mucor*, *Aspergillus* et *Penicillium*, connus de longue date; pour illustrer le texte on n'y trouve pas d'autres gravures que celles qui traînent des dizaines d'années déjà dans les manuels les plus connus; en un mot, l'auteur ne nous y apprend rien de nouveau et n'a fait qu'emprunter à des auteurs précédents ce dont il croyait avoir besoin.

Pour cet état de choses rien moins que satisfaisant il y a cependant quelques circonstances atténuantes à faire valoir.

Pour faire en effet de telles recherches avec quelque succès, on doit tout d'abord avoir à sa disposition, pendant un temps plus ou moins long et à l'état pur, c. à d. non mélangés avec une autre espèce, ces champignons délicats dont nous avons parlé plus haut; on doit ensuite tâcher de retrouver leur nom, dont la connaissance est nécessaire pour que l'on puisse communiquer avec d'autres sur l'objet de ses observations; en troisième lieu on doit pouvoir dessiner, suivant les règles de l'art, les objets microscopiques qui ont conduit à la diagnose de l'espèce, afin que les descriptions, surtout d'espèces nouvelles, puissent être plus facilement comprises et contrôlées; enfin, on doit avoir à sa disposition un laboratoire où l'on puisse faire les expériences nécessaires pour résoudre les questions de chimie biologique.

Or il faut reconnaître qu'une seule personne, quelque extraordinaires

---

[1]) Par *très petits* organismes j'entendrai les bactéries, qui tombent en dehors des limites du plan que nous nous sommes proposé, et j'appellerai *petits* organismes les mucorinées et les moisissures dans l'acception la plus large.



que soient ses aptitudes, et possédant divers talents, saurait néanmoins difficilement travailler toute seule dans des directions aussi différentes, admettant même que le temps ne lui manquât point; on voit donc que le seul moyen d'étendre nos connaissances relatives à ces questions, c'est de tâcher d'obtenir par collaboration ce qu'un seul ne saurait atteindre.

Il n'est donc pas étonnant que M. C. J. Koning, un de mes anciens élèves, actuellement pharmacien à Bussum et déjà avantageusement connu par diverses publications, ait eu depuis longtemps l'idée de soumettre à un examen précis l'humus de nos bois et, pénétré des exigences auxquelles un tel examen aurait à satisfaire, ait tout d'abord cherché une méthode pour obtenir des cultures pures des organismes microscopiques présents dans cet humus. Une fois qu'il eut trouvé cette méthode, il a compris la nécessité d'associer à ses recherches un collaborateur, capable de déterminer les formes mycologiques qu'il avait obtenues et disposé à lui rendre ce service. Il s'est alors adressé à moi et je lui ai accordé mon aide, à condition qu'il m'enverrait ses cultures pour les examiner, que je pourrais disposer librement des préparations microscopiques, accompagnées de dessins explicatifs, et enfin que je pourrais consulter les notes prises pendant ses expériences. Ces conditions furent acceptées et c'est ainsi que pendant une demi-année environ nous avons fait notre possible pour mener à bonne fin l'œuvre que nous avions entreprise. De quelle manière M. C. J. Koning a procédé pour obtenir ses cultures, on en trouvera la description dans la note suivante, et les résultats que j'ai obtenus moi-même convaincront tous ceux que le fait intéresse de la richesse en formes mycologiques des couches superficielles de l'humus. La grande majorité de ces formes étaient inconnues jusqu'ici et par conséquent non encore décrites; elles sont remarquables tant par leur élégance que par leurs vives couleurs, et fournissent en outre une précieuse contribution à la flore de notre pays. Quant aux résultats de ses recherches de chimie biologique, recherches qui ne sont pas encore terminées, M. Koning les publiera plus tard séparément.

Nous nous proposons de continuer cette étude, non seulement parce que nos découvertes sont sans aucun doute susceptibles d'extension, mais encore dans le but de faire une distinction entre les formes communes, assez fréquentes et rares; en troisième lieu pour découvrir les formes dont la présence pourrait occasionner des phénomènes chimico-

biologiques, dans le genre de ceux dont la science actuelle n'a pas encore pu donner l'explication.

Les figures jointes à ce travail ont toutes été dessinées par M. KONING, et ont toutes reçu notre double sanction. Dans mes descriptions, j'ai suivi l'initiative de M. P. A. SACCARDO, professeur à Padoue, qui se sert de la langue latine pour les espèces nouvelles, et de la langue française pour les espèces déjà connues.

A présent que nos études nous ont déjà conduit à la découverte d'une quarantaine de formes dans l'humus de nos bois (in casu le Spanderswoud, près de Bussum), nous avons cru utile d'en donner communication, d'une part pour éviter qu'un autre ne les fasse connaître avant nous, et en second lieu pour faire un premier pas dans une voie dont, en ce moment, nous ne voyons pas encore la fin.

C. A. J. A. OUDEMANS.

Arnhem, le 3 octobre 1901.

L'HUMUS DES BOIS DE „GOOILAND".

Les recherches relatives à la vie végétale dans l'humus sont encore peu nombreuses. C'est tantôt à des bactéries, tantôt à des hyphomycètes qu'on a attribué le rôle le plus important dans le processus d'humification.

Depuis que la méthode de culture sur un substratum solide a été victorieusement introduite dans l'étude des micro-organismes, plus d'un naturaliste s'est occupé de la recherche des champignons spécifiques qui remplissent une fonction importante dans les arts, l'agriculture et plus d'une branche de l'industrie, et dont le rôle serait de diriger une décomposition dans un sens nettement déterminé. Les cultures pures ont fait valoir leur puissante influence dans les processus chimiques qui s'opèrent sous des actions vitales.

Quelques publications relatives à la vie dans l'humus, et spécialement l'humus sylvestre, m'ont engagé à chercher dans l'humus des bactéries ou des hyphomycètes déterminés. Et comme dans la littérature relative à ce sujet les données sont rares, et se réduisent à la mention de quelques *mucorinées* et *mucédinées* et quelques bactéries très répandues, avec une détermination quantitative de ces champignons, j'ai cru utile d'éten-

dre ces recherches le plus possible, et de passer de la détermination de ces bactéries et hyphomycètes à la biologie de ces organismes.

A environ 25 km. d'Amsterdam, entre Bussum et Hilversum, se trouve un bois assez étendu, le „Spanderswoud", qui contient, avec les bois de Crailoo et de Baarn, les plus vieux arbres de cette contrée ('t Gooi), au reste exposée au soleil.

La couche humeuse du Spanderswoud atteint tout au plus quelques décimètres, et repose sur le „diluvium mélangé" bien connu, qui se compose ici d'une couche de sable probablement puissante d'une centaine de mètres.

Par la chute annuelle des feuilles de *Quercus Robur*, *Q. sessiliflora*, *Q. rubra*, *Fagus sylvatica*, *Betula alba*, et des aiguilles de *Pinus sylvestris* et *Picea excelsa*, mêlées de petites branches, il se forme çà et là une couche d'humus.

A cet humus nous avons emprunté, pour nos recherches, une matière pendant une ou plusieurs années déjà en voie de décomposition.

L'examen microscopique des fragments foliaires fait voir, outre des bactéries, un nombre prodigieux d'hyphes d'épaisseurs variables, avec ou sans septa, incolores ou brunâtres, et infléchies faiblement ou coudées. Il arrive qu'on peut poursuivre ces hyphes à travers les vaisseaux, et bien souvent on les voit alors sortir à des endroits faibles ou des blessures pour changer de direction. La généralité de l'existence de mycélia dans l'humus fait déjà prévoir que ces champignons jouent un rôle important dans le phénomène de la décomposition.

Mais avant de poursuivre cette étude d'une façon plus détaillée, il me semblait intéressant au plus haut point d'apprendre à connaître la vie dans le sol de ces bois. Cette nouvelle étude devait rendre possible la comparaison des champignons trouvés plus tard.

Le sol de ces bois est également arénacé; on y rencontre partout la *Calluna vulgaris*. L'étude en question apprit que le sol de la bruyère ne contient ni bactéries ni hyphomycètes spécifiques, bien que je doive faire remarquer que bien souvent j'ai pu isoler des radicelles de *Calluna* et de la terre avoisinante un champignon appartenant au genre *Penicillium*.

En tout j'ai pu isoler de ce terrain arénacé, par culture artificielle, 12 bactéries et 18 hyphomycètes.

J'ai ensuite cherché dans l'humus des bois la présence de bactéries, tant aérobies qu'anaérobies, en me servant, comme on le fait d'ordi-

naire, de la méthode des plaques à terrain de culture alcalin de KOCH. Comme on pouvait s'y attendre, l'humification étant un processus d'oxydation, je n'ai rencontré que quelques bactéries anaérobies. Cela est d'ailleurs en parfait accord avec la généralité de la présence des hyphomycètes et leur culture artificielle sur le terrain nutritif que je donnerai tantôt.

Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, la gélatine de KOCH est un mauvais terrain de culture pour les hyphomycètes, puisque ces champignons recherchent pour leur développement un substratum acide. Afin de me rapprocher autant que possible des conditions nutritives naturelles des différents hyphomycètes, je me suis d'abord servi d'un extrait de l'humus même dans l'eau, auquel j'ai ajouté après filtrage 10 % de gélatine ou $1^1/_2$ % d'agar. Mais sur ce terrain les divers champignons ne croissent que très lentement et se développent mal. Le résultat devient beaucoup plus satisfaisant par l'addition de 2 % de saccharose ou de glucose. Par des recherches biologiques sur quelques-uns des champignons spécifiques de l'humus, je reconnus que l'extrait d'humus ne contient pas, en quantité suffisante, la source de carbone nécessaire à la vie, et ce défaut était corrigé par l'addition d'un sucre, à condition que ce ne fût pas du raffinose. Par un grand nombre d'expériences j'ai pu constater la bonne qualité du terrain nourricier suivant: moût 50, eau 50, saccharose 2 %, gélatine 10 % ou agar $1^1/_2$ %, en laissant la réaction ce qu'elle était, c. à d. acide.

Pour commencer la culture des champignons j'introduis dans une capsule en platine, chauffée au rouge pour la stériliser et refroidie ensuite, un fragment d'humus, de préférence un reste de feuille de 1 $cm.^2$ à peu près de surface. J'y verse environ 1 $cm.^3$ d'eau stérilisée, et au moyen d'une baguette de verre, à extrémité plate, également passée à la flamme, le fragment d'humus est trituré. De la bouillie ainsi obtenue j'introduis, à l'aide de spirales en platine pouvant contenir à peu près 50 mg. de liquide, de petites quantités dans des tubes à réaction contenant environ 10 $cm.^3$ d'eau. La masse foliaire ainsi obtenue, très diluée, mais contenant néanmoins des fragments de mycélium, des bactéries, des spores etc., est traitée de la même manière jusqu'à ce que finalement on ait atteint le degré de dilution que l'expérience a fait connaître comme le plus avantageux.

Le contenu de ces tubes est répandu à la surface du terrain nourricier donné tantôt, que l'on a laissé se figer, après la clarification et la



stérilisation d'usage, dans des boîtes en verre connues sous le nom de cuvettes de PÉTRI. En inclinant la cuvette on laisse s'écouler le liquide qu'il y a de trop. Par une exposition d'une couple de jours à la température de 24° C., les colonies commencent à se développer comme des moisissures. Il y a plus d'une manière d'obtenir une culture pure de ces hyphomycètes. 1°. Pour autant que l'oeil puisse juger de l'état de pureté, on peut les enlever de la gélatine ou de l'agar, toutes précautions de stérilité prises, et les transporter dans une autre cuvette; 2°. on peut opérer de la même manière avec un morceau du mycélium; 3°. on peut ou bien semer les spores, si celles-ci se sont formées, ou bien triturer dans de l'eau stérilisée tout le mycélium ou une partie seulement, et faire de nouvelles plaques avec les dilutions obtenues; et 4°. on touche avec une aiguille en platine la culture fructifiante, et on dilue de la même façon.

On observera toujours que la culture sur gélatine présente les plus belles couleurs et se développe le mieux et le plus vite.

En blessant artificiellement la culture on active localement la fructification. Surtout *Trichoderma Koningi* O. présente très nettement cette particularité.

Les cultures sur agar peuvent être exposées à des températures plus élevées, mais ne présentent pas la même richesse de développement.

Pour obtenir le champignon dans de telles conditions qu'il puisse être expédié ou soit propre à l'examen microscopique, j'ai appliqué la méthode suivante, très simple. Deux verres de montre, s'adaptant parfaitement l'un sur l'autre, sont passés quelques fois à la flamme de Bunsen et déposés pendant le refroidissement sur du papier traité de la même façon. Après refroidissement on y laisse couler environ deux cm^3. du mélange nourricier stérilisé, que l'on infecte avec le champignon choisi, immédiatement après la solidification. Les deux verres sont maintenant serrés au moyen d'une pince. La germination des spores aussi bien que le développement du mycélium et la fructification peuvent s'examiner sous le microscope, à chaque instant et dans tous leurs détails.

De cette manière j'ai isolé de l'humus sylvestre une quarantaine d'hyphomycètes, dont j'ai poursuivi le développement de la spore au mycélium frugifère. Sur le moût gélatiné on les obtient sous les plus belles formes et avec les plus belles couleurs, mais tous ne portent pas de si tôt des fruits. Ce n'est que deux fois que j'ai vu la *Monilia geo-*

phila O., spécifique de l'humus des bois, former des spores, de sorte que je ne connais pas encore les circonstances dans lesquelles elle forme des fruits.

La méthode de culture que je viens de décrire nous apprend déjà qu'une détermination quantitative des hyphomycètes est sans valeur, et que ce n'est qu'après une longue série d'expériences que l'on peut dire quels sont les champignons dont la présence est constante, et qui doivent donc être considérés comme des habitants spécifiques de l'humus. On ne doit d'ailleurs pas perdre de vue que ce n'est pas seulement la culture artificiellement obtenue qui nous fait connaître les champignons spécifiques, mais qu'en même temps les matériaux destinés à l'examen et provenant d'endroits éloignés doivent faire naître dans l'humus toujours les mêmes champignons. C'est ainsi que l'humus du „Spanderswoud" m'a fait connaître les champignons spécifiques que j'ai retrouvés dans les bois de Crailoo et de Baarn.

Il était maintenant de la plus haute importance de déterminer les champignons ainsi trouvés, et d'y distinguer les espèces nouvelles, un travail qui n'est à la portée que des quelques-uns. C'était donc pour moi un grand privilège que M. le Prof. C. A. J. A. Oudemans voulait bien me prêter son précieux appui dans ces déterminations, car il m'a permis ainsi de connaître les espèces communément répandues dans l'humus des bois. Aussi considéré-je comme un agréable devoir d'exprimer ici à mon ancien professeur mes plus sincères remercîments.

Ce n'est qu'après la détermination, qui conduisit à la découverte de plusieurs espèces, que j'ai entrepris l'étude biologique des habitants de l'humus.

Dans l'humus sylvestre on rencontre partout et constamment les hyphomycètes suivants: *Trichoderma Koningi* O., *Cephalosporium Koningi* O., *Monilia geophila* O., *Cephalosporium humicola* O., *Mortierella grisea* O., *Mucor humicola* O., *Mortierella subtilissima* O., *Mucor geophilus* O.; très souvent *Arthrobotrys superba* Corda *var. oligospora* (Bon.) Coemans, *Penicillium desciscens* O.; tandis que *Mucor racemosus* Fr. paraît à certains endroits s'étendre à de grandes distances, puisque plus d'une fois je l'ai obtenu en culture de tous les échantillons d'humus pris à des distances de 5 à 6 mètres.

C. J. Koning.

Bussum.



APERÇU

DES ESPÈCES DE CHAMPIGNONS OBSERVÉES, DÉCRITES ET FIGURÉES.

PHYCOMYCÈTES.

MUCORACÉES.

1. Mortierella humicola OUD. .... pl. I
2. ——— isabellina OUD .... „ II
3. ——— pusilla OUD. .... „ III
4. ——— subtilissima OUD .... „ IV
5. Mucor geophilus OUD .... „ V
6. —— Saccardoi OUD .... „ VI
7. —— racemosus FRES.
8. Pilaira anomala (CES.) SCHRÖT.

CHAMPIGNONS INFÉRIEURS.

I. SPHÉROPSIDÉES.

9. Chaetomella horrida OUD. .... „ VII
10. ———— tortilis DELACROIX .... „ VIII
11. Sphaeronaema Fagi OUD .... „ IX

II. MUCÉDINÉES.

12. Acrostalagmus cinnabarinus CDA. var. nana OUD .... „ X
13. Amblyosporium echinulatum OUD. .... „ XI
14. Arthrobotrys superba CDA f. oligospora COEMANS .... „ XII
15. Aspergillus calyptratus OUD. .... „ XIII
16. ———— Koningi OUD .... „ XIV
17. Botrytis vulgaris FR.
18. Cephalosporium Acremonium CDA. .... „ XV
19. ————— humicola OUD. .... „ XVI
20. ————— Koningi OUD .... „ XVII
21. Monilia Acremonium DELACROIX .... „ XVIII
22. ——— geophila OUD. .... „ XIX
23. ——— humicola OUD. .... „ XX
24. ——— Koningi OUD. .... „ XXI

25. Monosporium silvaticum Oud .... Pl. XXII
26. Naematogonium humicola Oud. .... „ XXIII
27. Penicillium desciscens Oud. .... „ XXIV
28. ——— geophilum Oud. .... „ XXV
29. ——— glaucum Lk.
30. ——— humicola Oud. .... „ XXVI
31. ——— silvaticum Oud .... „ XXVII
32. Spicaria decumbens Oud. .... „ XXVIII
33. ——— elegans (Cda.) Harz .... „ XXIX
34. ——— silvatica Oud. .... „ XXX
35. Trichoderma Koningi Oud. .... „ XXXI
36. Alternaria humicola Oud. .... „ XXXII
37. Bispora pusilla Sacc. .... „ XXXIII
38. Hormodendrum pallidum Oud. .... „ XXXIV
39. Stemphylium botryosum Wallr. .... „ XXXV
40. Torula lucifuga Oud. .... „ XXXVI
41. Ciliciopodium Magnusi Oud .... „ XXXVII
42. Graphium Klebahni Oud. .... „ XXXVIII
43. Stysanus difformis Oud. .... „ XXXIX
44. ——— Stemonites (P.) Cda. .... „ XL
45. Tilachlidium humicola Oud .... „ XLI

PHYCOMYCÈTES.

Mucoracées.

1. *Mortierella humicola* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus orbicularibus, non lamellosis, constanter niveis. Hyphis repentibus dichotome ramosis, hyalinis, continuis, passim nodulosis, protoplasmate paucigranuloso repletis; erectis perfecte cylindraceis, neque deorsum crassioribus, nec sursum attenuatis, protoplasmate grosse-vacuoloso farctis, 110—150 μ altis, singulis in sporangium unicum abeuntibus. Sporangiis globosis, 20 μ circa in diam., laevissimis, membrana hyalina. Sporis perfecte globosis, laevissimis, ad 3 μ in diam., hyalinis, absque omni nuclei vel guttulae vestigio.

Pl. I. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. quelques individus fertiles, grossis 325 f.; 3. spores grossies 500 f.

2. *Mortierella isabellina* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus zonatis, primo niveis, mox autem laete griseis, denique isabellineis (Sacc. Chromot. n°. 8), tactuque justo durioribus. Hyphis repentibus dichotome ramosis, continuis, protoplasmate aequali farctis; erectis cylindraceis, sursum vix tenuioribus, continuis, 120—200 μ. altis, hyalinis, in sporangium unicum abeuntibus. Sporangiis globosis, ad 12—25 μ in diam., laevissimis, membrana hyalina. Sporis globosis, laevissimis, singulis fere hyalinis, aggregatis dilutissime ochroleucis, 2—5 μ in diam. Chlamydosporis in gelatina submersis sphaericis vel ellipticis, laevibus, hyalinis, membrana tenui instructis.

Differt a *M. simplici* colore caespitum optime vigentium; colore et

dimensione minore sporarum (2,5 contra 10 μ; cf. v. TIEGHEM et LEMONNIER in *Ann. Sc. Nat.* 5, XVII, p. 350); sporis enucleatis.

Pl. II. — Fig. 1. Touffe jeune gris-dilué, zonée; 2. touffe plus âgée, isabelle; 3. quelques individus fertiles, grossis 200 f.; 4. sporange rempli de spores et 5 spores isolées, le tout grossi 500 f.; 6. chlamydospores submergées.

3. *Mortierella pusilla* OUD. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. KONING.

Caespitibus orbicularibus, constanter niveis, lanosis, e laminis paucis superpositis, repandis vel lobatis, et quoad amplitudinem sursum diminuentibus compositis. Hyphis repentibus hyalinis, $2\frac{1}{2}$—10 μ crassis, dichotome ramosis, protoplasmate subtilissime granuloso dense repletis; erectis 4—6 μ crassis, deorsum paullo crassioribus, sursum lenissime attenuatis, 130—170 μ altis, sporangio unico terminatis. Sporangiis globosis, laevissimis, 24—28 μ in diam., membrana hyalina. Sporis perfecte globosis, laevissimis, hyalinis, 2—2,5 μ in diam., absque omni nuclei aut vesiculae vestigio.

Differt a *M. isabellina* caespitorum fabrica lamellosa et colore constanter niveo; hyphis repentibus protoplasmate dense et minute granuloso repletis; hyphis erectis sursum attenuatis, deorsum paullo incrassatis; sporis hyalinis; a *M. simplici* sporis multo minoribus (2—2,5 contra 10 μ), etc.

Pl. III. — Fig. 1. Touffe de 12 jours, en pleine vigueur; 2. quelques individus sporangifères, grossis 250 f.; spores, grossies 500 f.

4. *Mortierella subtilissima* OUD. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Avril 1901. M. C. J. KONING.

Caespitibus illis *M. pusillae* simillimis. Hyphis repentibus hyalinis, continuis, ramosis, 3—5 μ crassis, protoplasmate homogeneo farctis; erectis strictis, continuis, hyalinis, 130—200 μ altis, $2\frac{1}{3}$—3,5 μ crassis, simplicibus, cylindricis, deorsum non incrassatis, sursum vix attenuatis, singulis sporangio unico terminatis. Sporangiis globosis, laevissimis, 20—26 μ in diam., membrana hyalina. Sporis laevissimis,

hyalinis, globosis ($2^1/_3$—$4^2/_3$ μ in diam.) cum ellipticis (5—6 $\times$ 4—5 μ) commixtis.

Differt a *M. pusilla* hyphis repentibus protoplasmate homogeneo nec granuloso farctis; erectis tenuioribus ($2^1/_3$—$3^1/_2$ contra 5 μ), per totam longitudinem fere aeque crassis; sporangiis minoribus (20—26 contra 24—28 μ); sporis globulosis minoribus cum aliis, ellipticis, majoribus commixtis, neque omnibus aequalibus.

Pl. IV. — Fig. 1. Hyphes rampantes et hyphes dressées, grossies 215 f.; 2. sporange et 3. spores, le tout grossi 500 f.

5. *Mucor geophilus* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus primo niveis, postea griseolis, denique dilute olivaceis. Hyphis repentibus dichotome ramosis, continuis, dilute olivaceis, protoplasmate homogeneo farctis; erectis concoloribus, nunc simplicibus, tunc iterum cymoso-racemosis, ramulis vulgo paucis (2—3), continuis. Sporangiis globosis, primo lutescentibus, denique olivaceis, post diffluxum collarium relinquentibus, 50—350 μ in diam., obtusiuscule muricatis. Columella exacte sphaerica, magna, dilutissime fuliginea. Sporis pluriformibus: globosis, ellipticis, angulosis, 4,2—6,5 μ in diam., dilutissime olivaceis, laevissimis. Chlamydosporis in mycelii ramis intercalaribus, globosis, protoplasmate granuloso farctis, 20 μ in diam., nunc solitariis, tunc iterum in series aggregatis. Zygosporis, ut videtur, chlamydosporis subsimilibus, has volumine paullo superantibus (ca. 30 μ in diam.).

Pl. V. — Fig. 1. Touffe grisâtre; 2. partie d'une touffe demi-mûre, grossie 65 f.; 3. quatre sporanges en diverses conditions (*a. b.* sporanges intacts; *c.* moitié d'un sporange vidé avec la columelle; *d.* columelle avec sa collerette et quelques spores, le tout grossi 60 f.); 4. spores, grossies 370 f ; 5. chlamydospores (*A*) et zygospores (*B*), grossies 180 f.

6. *Mucor Saccardoi* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Février 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus fructiferis dilutissime violaceis. Hyphis repentibus dichotome ramosis, continuis, liquore dilutissime-violaceo repletis; erectis indivisis, altis ad 25 mill., nunc aequaliter, tunc iterum partim tantum coloratis, septo angusto, permanente, immutabili, 12—24 μ infra apicem expanso praeditis, singulis in sporangium unicum abeuntibus. Sporangiis apophysatis, itaque partem tantum expansionis sphaericae terminalis occupantibus, columellam superam [1]) hemisphaericam vel paullo voluminosiorem, imo semiellipticam, summo passim mucronatam occultantibus, 36—42 μ in diam., laevissimis, primo dilutissime violaceis, postea griseolis, postremo fuscescentibus, tunica fluxili, inermi, hyalina, tandem collare angustum ad columellae basin relinquentibus. Columellae tunica hyalina, liquore granuloso, vulgo guttulis farcto, repleta. Sporis globosis, durante optimo vigore dilutissime violaceis, 4—7 μ in diam. Chlamydosporis in mycelii ramis intercalaribus, ellipticis, laevibus, protoplasmate granuloso farctis. Zygosporis globulosis, maturis 60 μ in diam., fuscis, rugoso-verruculosis, suspensoribus p. m. cyathiformibus, pedunculatis, ex margine partis anterioris dilatatae fila fusca, 10—20 numero, longissima, 7 μ maxime lata, sursum curvata vel uncinata, tandemque inter se congredientia et intertexta emittentibus.

Le *Mucor Saccardoi* tient le milieu entre les genres *Mucor* et *Absidia*. Son mycélium ne diffère pas de celui du premier, ou, ce qui revient au même, son appareil sporangial ne se développe pas, comme dans le second, en arcades paraboliques, issues l'une de l'autre en sympode, couronnées chacune par un bouquet de sporanges. De l'autre côté, les lanières verticillées, appendices des suspenseurs, qui servent à envelopper et protéger les zygospores chez les *Absidia*, mais manquent chez les espèces connues de *Mucor*, ne lui font pas défaut, mais sont au contraire convenablement développées.

Pl. VI. — Fig. 1. Partie d'une touffe bien développée, grossie 250 f. — *a*. apophyse; *c*. columelle; *d* collerette; 2. spores isolées, grossies 550 f.; 3. columelle mucronifère isolée; 4. hyphe mycélienne, avec quelques chlamydospores (*ch*.); 5. zygospore, enclavée entre les deux suspenseurs et entourée des deux systèmes de lanières courbées et entrelacées; 6. zygospore pas tout

[1]) Germanice: „aufsitzend" C. FISCHER in Wint. Kr. Fl. IV, 163.



à fait mûre, reposant sur un des suspenseurs cyathiformes (*s.*) et entourée de lanières abritantes (*l.*), grossie 230 f.; 7. zygospore isolée, grossie 230 f.; 8. appareil de conjugaison: *c.* fils rampants du mycélium, *a.* suspenseurs, *b.* cellules copulatrices.

7. *Mucor racemosus* FRESENIUS, Beitr. zur Mykologie (1850) p. 12 et pl. I, figg. 24—31; SACC. Syll. VII, 192; Wint. Kr. Fl. IV, p. 192; SCHRÖT, Kr. Fl. Schles. I, 204.

8. *Pilaira anomala* (CESATI) SCHRÖT., Kr. Fl. Schles. I, 211; *Pilobolus anomalus* CESATI in KLOTZSCH Herb. Mycolog. contin. a RABENHORST n°. 1542 et Regensb. Flora 1851; *Pilaira Cesatii* VAN TIEGHEM, *Ann. Sc. Nat.* 6e série, I, p. 52 et pl. I, figg. 14—24.

CHAMPIGNONS INFÉRIEURS.

I. SPHÉROPSIDÉES.

9. *Chaetomella horrida* OUD. n. sp. — Sur un morceau de bois de bouleau ramolli, appartenant à la terre humeuse du bois dit „Spanderswoud'', près de Bussum. 12 mai 1901. M. C. J. KONING.

Mycelio repente, ex albo fuscescente, ramoso, septato. Peritheciis 180 × 140 μ, superficialibus, sparsis, ovatis, astomis, umbrinis (SACC. Chromot. n°. 9), in lumine transmisso fuscis, undique setosis; setis perithecia alte superantibus, deorsum nigris, luci imperviis, sursum dilutioribus, fuscis vel dilute-olivaceis, septatis, junioribus laevibus, vetustioribus asperulis, semel vel pluries dichotomis, ramulis ultimis subuliformibus. Sporulis late-ellipticis, biconvexis, vulgo utrimque subtilissime apiculatis, dilutissime chalybeis, 5,5—7 × 3,5—4 μ, basidiis deorsum fuscescentibus, sursum hyalinis, sporulis ter longioribus suffultis.

Parenté de près à *Ch. furcata* COOKE et MASSEE, Grev. XVII (1888), 43 et SACC. Syll. X, 271; notre espèce en diffère par ses périthèces ovoïdes, couleur d'ombre, et ses sporules apiculées, couleur

d'acier pâle, et beaucoup plus petites (5,5—7 × 3,5—4 μ contre 10—11 × 8 μ).

Pl. VII. — Fig. 1. Périthèce avec soies, grossis 140 f.; 2. soie isolée, fortement grossie; 3. partie de la paroi d'un périthèce coupé verticalement; 4. sporules, grossies 570 f.

10. *Chaetomella tortilis* Delacroix, *Bull. Soc. Myc. de France*, 1891, p. 106; Sacc. Syll. X, 272. — Sur un morceau de bois de bouleau ramolli, enfoui dans la terre humeuse du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mai 1901. Mr. C. J. Koning.

Périthèces astomes, presque sémiglobuleux, réunis en taches noires, poilus, 140—160 μ en diam. Poils tortueux, souvent courbés en crocs, mous, lisses, glabres, simples, cloisonnés, olivacé-brunâtre, 300—350 × 4,5—5 μ. Sporules en partie limoni-, en partie cymbiformes, apiculées aux bouts, violacé-pâle ou bleu d'acier, plus tard violacé-foncé ou noirâtres, 10—12 × 6—6,5 μ. Basidies courtes, assez robustes, brun-pâle, servant de support à des sporules isolées ou réunies en chapelet court.

Pl. VIII. — Fig. 1. Périthèce et poils, grossis 180 f.; 2. partie d'un périthèce coupé verticalement; *c*. quelques sporules isolées, grossies 1050 f.

11. *Sphaeronaema Fagi* Oud. n. sp. — Sur les débris des feuilles du *Fagus sylvatica*, appartenant à la terre humeuse du „Spanderswoud", près de Bussum. Mai 1901. M. C. J. Koning.

Perithecio sphaerico, lanugine fuscata laxe involuto, nigro, opaco, luci impervio, 92—140 μ in diam. Collo fistuloso, cylindrico, nigro, luci impervio, sursum attenuato, ex hyphis tenuissimis fuscis formato, alto 500—540 μ, basi 23, summo $7^2/_3$ μ crasso. Conidiorum glebula sphaerica, lactea, 60—80 μ in diam., tactu diffluente. Conidiis hyalinis, ellipticis, 3—4 × 2 μ, post protrusionem penicillium laxum filamentorum exilissimorum relinquentibus.

Pl. IX. — Fig. 1. Individus d'un âge différent, grossis 300 f.; 2. conidies, grossies 1000 f.

II. Mucédinées.

12. *Acrostalagmus cinnabarinus* Cda. Ic. Fg. II, 15 et pl. X, f. 66; Sacc. Syll. IV, 163; var. *nana* Oud. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Sept. 1901. M. C. J. Koning.

Touffes orbiculaires, orangé (Sacc. Chromot. n°. 21) mêlé de rouge. Hyphes rampantes rameuses, cloisonnées; hyphes dressées cloisonnées, à 2 ou 3 étages de rameaux opposés, unicellulaires, terminés chacun par 3 rayons verticillés en forme de quille (longue de 36 à 45 μ), servant de support à une glomérule de conidies elliptiques ou oblongues, arrondies aux bouts, 5—8 $\times$ 3—5 μ, unies par un liquide muqueux. Toutes les parties de la plante sont teintées en rose excessivement tendre.

Notre variété diffère de l'espèce type par ses dimensions moindres, ses rameaux unicellulaires, opposés (non verticillés), divisés en 3 au lieu de 4 rayons. Ses conidies au contraire sont plus grosses (5—8 $\times$ 3,5 μ contre 3—4 $\times$ 1,5 μ).

Pl. X. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. hyphes mycéliennes et hyphes conidiifères, grossies 50 f.; 3. hyphe mycélienne et hyphes conidiifères, grossies 260 f.; 4. portion d'une hyphe conidiifère, grossie 380 f.; 5. cellule basidiomorphe, grossie 380 f., avec sa glomérule de conidies en voie de décomposition; 6. cellule basidiomorphe isolée, grossie; 7. conidies, grossies.

13. *Amblyosporium echinulatum* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus orbicularibus, griseo-virentibus. Hyphis repentibus hyalinis, articulatis, ramosis; erectis ad 200 μ altis, deorsum hyalinis, sursum cum ramis dilute griseo-virentibus, inflatulis; ramis basidiomorphis dense repetito-verticillatim vel spiraliter dispositis, lageniformibus (i. e. conorum lusui aptatorum formam praebentibus), continuis, 25 μ altis; conidiis catenulatis, primo hyalinis et globulosis, postea dilute griseo-virentibus, ovoideis vel late-ellipticis, p. m. truncato-apiculatis, subtulissime muriculatis, continuis, 8—12 $\times$ 6—9 μ.

Pl. XI. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une touffe médiocrement grossie; 3. sommet d'une hyphe fertile à un âge peu avancé; 4. sommets d'hyphes fertiles, grossis 400 f., terminés: en *a*. par une spirale ou quelques cercles de rameaux basidiomorphes; en *b*. par deux de ces rameaux presque stériles; en *c*. par un rameau portant 3 conidies, unies en chapelet; 5. conidies grossies 500 f.; 6. partie d'une hyphe mycélienne.

14. *Arthrobotrys superba* Corda, Prachtflora ou Flore illustrée des Mucédinées de l'Europe, p. 48 et pl. XXI, forma *oligospora* Coemans, *Bull. Soc. r. de Bot. de Belgique*, II, p. 13 (broch. séparée); *Arthrob. oligospora* Fresenius, Beitr. z. Mykol. p. 18 et pl. III, figg. 1—8. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. Koning.

Touffes blanches, légèrement teintées de jaune-paille (Sacc. Chromot. n°. 26). Hyphes stériles rampantes, rameuses, cloisonnées, hyalines; fertiles dressées, fort grêles, continues, hyalines, rarement articulées, portant au sommet un seul, ou quelquefois, en surplus, à peu de distance du premier, un second glomérule de 3 à 8 conidies piriformes, courtement pédicellées, lisses, munies d'une cloison transversale, un peu au-dessous du milieu, et mesurant 20—28 $\times$ 8—12 μ. Souvent, à la hauteur de cette cloison, on aperçoit un étranglement superficiel.

Pl. XII. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une touffe, médiocrement grossie; 3. portion grossie 275 f.; 4. conidies, grossies 450 f.

15. *Aspergillus calyptratus* Oud. n. sp. — Sur un morceau de bois de chêne ramolli, enfoui dans la terre humeuse du „Spanderswoud", près de Bussum. Mai 1901. M. C. J. Koning.

Hyphis repentibus hyalinis, ramosis, septatis; erectis 200—300 μ altis, strictis vel subflexuosis, continuis, deorsum hyalinis, sursum dilute griseis, summo in vesiculam ellipticam vel obpiriformem, 20—22 μ in diam., concolorem inflatis; basidiis valde approximatis, numerosissimis, cylindraceis, acutis, 6 μ altis, conidiis perfecte globosis, laevibus, griseolis, $2\,^1/_3$ μ in diam., in series longissimas concatenatis, seriebus in corpus cylindricum, ad 170 μ altum, nigerrimum, calyptram martialem, nostratibus „grenadiersmuts" audientem, simulantem, condensatis.

Pl. XIII. — Fig. 1. Quelques individus médiocrement grossis; 2. les mêmes grossis 430 f.; 3. basidies et conidies, grossies 900 f.; conidies.

16. *Aspergillus Koningi* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus cremeis (Sacc. Chromot. n^c. 27). Hyphis repentibus ramosis, continuis, hyalinis; erectis strictis vel flexuosis, simplicibus, continuis, hyalinis, ad 350 μ ca. altis, apicem versus in vesiculam subglobosam, laevem, 16—20 μ in diam., hyalinam dilatatis; basidiis anguste-clavatis, hyalinis, simplicibus, continuis, 8—10 $\times$ $2^1/_3$ μ, summo rotundatis; conidiis perfecte globosis, cremeis, 3 μ in diam., laevissimis, concatenatis, in capitulum globosum, 85 μ in diam. coadunatis.

Differt ab affinibus sive colore, laevitate et dimensione conidiorum, sive forma basidiorum, sive dimensione vesiculae terminalis.

Pl. XIV. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion de touffe, grossie 70 f.; 3. portion de touffe, grossie un peu plus; 4. portion de touffe, grossie 300 f.; 5. sommet d'une hyphe fertile, grossie 700 f.; 6. basidie et chapelet de conidies, grossis 1050 f.

17. *Botrytis vulgaris* Fr. S. M. III, 398; Sacc. Fgi ital. del., tab. 693; id. Syll. IV, 128. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mai 1901. M. C. J. Koning.

18. *Cephalosporium Acremonium* Cda. Icon. Fung. III, p. 11 et pl. II, f. 29; Fresen. Beitr. 94 et pl. XI, figg. 59—62; Sacc. Fgi ital. del. tab. 706; id. Syll. VI, 56. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Avril 1901. M. C. J. Koning.

Touffes orbiculaires denses, laineuses, d'abord blanches, plus tard rose fort tendre. Hyphes rampantes rameuses par bifurcation, continues, hyalines; hyphes dressées simples, hautes de 40 à 60 μ, p. ou m. flexueuses, continues, hyalines, pointues au sommet. Capitules globuleux, 14—16 μ en diam., d'un rose fort tendre. Conidies nombreuses,

longtemps conglutinées, elliptiques ou oblongues, droites ou courbées, presque incolores, 4 × 1—1,5.

Pl. XV. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une touffe, grossie 500 f.; 3. quelques conidies, grossies 1500 f.

19. *Cephalosporium humicola* OUD. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. KONING.

Caespitibus orbicularibus, lanosis, primo niveis, denique ambitu albis, centro dilutissime roseis. Hyphis decumbentibus ramosis, septatis, hyalinis, 3—5 μ crassis, intermixtis quibusdam crassioribus, articulatis, irregularibus, quarum articuli breviores, protoplasmate spumoso farcti, chlamydosporarum ad instar cum longioribus alternant. Hyphis erectis tenuioribus, 100—200 μ altis, simplicibus, continuis, summo capitulo globuloso, 20—26 in diam., dilutissime roseo ornatis. Conidiis conglutinatis, sphaericis, $2\frac{1}{3}$—$2\frac{1}{2}$ μ in diam., fere hyalinis.

Pl. XVI. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une touffe, grossie 300 f.; 3. conidies, grossies 600 f.

20. *Cephalosporium Koningi* OUD. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Avril 1902.

Nivea. Hyphis sterilibus decumbentibus, ramosis, hyalinis, continuis, variis locis chlamydosporis globosis vel fusiformibus infixis, protoplasmate spumoso farctis, 12—15 × 6—12^5 μ, interruptis; hyphis fertilibus erectis, ramosis (figura nostra absentia ramorum peccat), continuis, protoplasmate fumoso repletis, ramis singulis glomerulo conidiorum globulosorum, laxe cohaerentium, membrana involvente absolute destituto, terminatis. Glomerulis 25—35 μ in diam. Conidiis perfecte globosis, hyalinis, continuis, 10—25 μ in diametro.

Pl. XVII. — Fig. 1. Portion d'une plante, grossie 300 f.; 2. chlamydospores globuleuses et fusiformes, grossies 500 f.

21. *Monilia Acremonium* DELACROIX, *Bull. de la Soc. Mycol. de France*, XIII (1897), pl. IX f. C.; SACC. Syll. XIV, 1041. — Produit

d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mai 1901. M. C. J. Koning.

Blanc-de-neige, légèrement floconneux. Hyphes rampantes incolores, cloisonnées, à distances de 4 à 5 μ; hyphes fertiles ascendantes ou dressées, ordinairement réunies en faisceau, voire même entortillées, cloisonnées, divisées en haut en un ou plusieurs étages de rameaux fourchus, tous terminés par un chapelet de conidies nombreuses. Conidies 16—25 $\times$ 8—10 μ, en partie elliptiques, mais pour la plupart présentant la forme d'une ampoule retournée, c. à d. tronquées au bout inférieur, là-dessus étranglées, puis p. ou m. enflées, enfin rétrécies en mucron arrondi au sommet.

Pl. XVIII. — Fig. 1. Quelques individus réunis ensemble, formant un axe composé, grossis 150 f.; 2. deux sommets conidiifères, grossis 175 f.; 3. conidies, grossies 250 f.; 4. conidies germantes, grossies 400 f.

22. *Monilia geophila* Oud. n. sp. — Produit d'une culture. sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus laxe intricatis, partim ochroleucis, partim ochraceis (Sacc. Chromot. nos. 28 et 29). Hyphis repentibus hyalinis, ramosis, remote septatis; adscendentibus vel erectis crebre septatis, sursum semel vel bis furcatis vel inordinate ramosis, ramis paucis, brevibus; catenulis conidiorum solitariis vel binis, e summo ramulorum emergentibus; conidiis primo subglobosis, denique ellipticis, ochroleucis, 3—5 $\times$ 2—3 μ.

Pl. XIX. — Fig. 1. Partie d'une touffe en pleine vigueur, grossie 500 f.; 2. rameaux fertiles; 3. conidies germantes.

23. *Monilia humicola* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus orbicularibus, densis, hic dilutius, illic saturatius virentibus. Hyphis repentibus junioribus hyalinis, e cellulis latioribus, longioribus et brevioribus subalternantibus, protoplasmate granuloso farctis, formatis; senioribus virentibus, e cellulis cylindraceis aequilongis, liquore

homogeneo repletis, compositis; hyphis adscendentibus vel erectis melleis vel virescentibus, crebre septatis; ramis nunc alternis, tunc vero inordinate destributis, vel binis oppositis, sursum semel vel bis dichotome divisis, omnibus ex articulis cylindraceis, passim 1— vel pluriseptatis compositis, facillime dilabentibus; conidiis immaturis subglobosis, maturis ellipticis, utrimque apiculatis, breve catenulatis, dilute virentibus, 4—10 × 2—5 μ.

Pl. XX. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une touffe, grossie 250 f.; 3. divers rameaux fertiles; 4. conidies isolées ou en chapelet, grossies 500 f.

24. *Monilia Koningi* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Avril 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus orbicularibus, subzonatis, avellaneo-roseis. Hyphis omnibus hyalinis, 4—5 μ crassis, septatis, repentibus dichotome-ramosis, adscendentibus racemoso-ramosis, ramis basidiomorphis lageniformibus, 30—40 μ longis, singulis summo conidiorum catena ornatis; conidiis usque ad 20 catenulatis, subglobosis, summo apiculatis, laevissimis, 6—8 μ in diam., dilute avellaneo-roseis.

Pl. XXI. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une touffe, grossie 250 f ; 3. conidies, grossies 500 f.; 4. conidies mûres, grossies 325 f.

25. *Monosporium silvaticum* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus orbicularibus, niveis. Hyphis repentibus ramosis, continuis, hyalinis; erectis continuis, hyalinis, dendroideo-subinde-ramosis, ramulis ultimis vulgo bi-, rarius trifurcatis, conidiis in apice ramulorum solitariis, constanter hyalinis (achromis), obovatis, 3 × 2 μ. — Differt a *M. viridescente* Bon. (Handb. p. 96 et tab. V, f. III; Sacc. Syll. IV, 116), cui maxime affine, colore constanter niveo, conidiisque obovatis neque sphaericis.

Pl. XXII. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une, touffe, grossie 350 f.; 3. rameau conidiophore et conidies isolées, grossis 1500 f.

26. *Naematogonium humicola* OUD. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. KONING.

Caespitibus orbicularibus, velutinis, primo albis, postea dilute griseis, postremo cremeis (SACC. Chrom. n°. 27). Hyphis adscendentibus, 2,2—3,3 crassis, hyalinis, septatis, simplicibus, partim ex articulis sterilibus, stricte cylindraceis (non utrimque inflatulis), longioribus, partim ex aliis fertilibus, brevioribus, inflatis, laevibus, conidiiferis conformatis; conidiis fere hyalinis, continuis, globulosis, 3—4 μ in diam., vel ellipticis (3—6 × 2—4 μ), sessilibus.

Pl. XXIII. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une touffe, grossie 400 f.; 3. conidies et conidies germantes, grossies 500 f.

27. *Penicillium desciscens* OUD. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. KONING.

Species *P. humicolae* affinis, sed ab ea desciscens hyphis fertilibus sursum nonnumquam ramulo laterali auctis, praesertim autem summo bis *quadri*chotomis. Ramis basidia fulcientibus 9—12 μ, basidiis ipsis 10 μ altis; conidiis 2—3 μ in diam.

Pl. XXIV. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. quelques individus médiocrement grossis; 3. quelques individus conidiophores, grossis 250 f.; 4. conidies grossies; 5. esquisse d'un individu ramifié.

28. *Penicillium geophilum* OUD. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. KONING.

Caespitibus orbicularibus, in zonas alternatim dilute et saturate griseas, serius autem alternatim albas et laete virentes divisis. Hyphis repentibus ramosis, septatis, hyalinis, 4—8 μ crassis; erectis ca. 360 μ altis, 6 μ crassis, hyalinis, remote-septatis, sursum basidiorum (vulgo 9 numero) lageniformium, summo globuloso-inflatorum, p. m. flexuosorum, 30 μ longorum verticillo coronatis; conidiis ex apice basidiorum emergentibus in catenulas longissimas digestis, globosis, quasi hyalinis, sed revera dilutissime virentibus, laevissimis, 3—4 μ in diam.

Pl. XXV. — Fig. 1. Touffe jeune à zones alternativement gris-pâle et gris-foncé; 2. partie d'une touffe plus âgée, à zones alternativement blanches et verdâtres; 3. hyphes conidiophores, grossies 120 f.; 4. sommet d'une hyphe fertile, couronnée d'un cercle de 9 basidies, grossi 250 f.; 5. quelques conidies, grossies 500 f.

29. *Penicillium glaucum.* Lk. Obs. I, p. 19 et f. 31 et Spec. I, 71; Sacc. Fgi ital. del. tab. 892; Sacc. Syll. IV, 78.—Culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mai 1901. M. C. J. Koning.

30. *Penicillium humicola* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum Mars 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus orbicularibus, cremeo-virescentibus (Sacc. Chromot. n°. 7, × n°. 33, valde dilutis), non zonatis. Hyphis repentibus ramosis, septatis, hyalinis, protoplasmate cremeo-virescente, quasi spumoso, repletis, 1—4 μ crassis; erectis 110—120 μ altis, 1—1,5 μ crassis, hyalinis, septatis, summo bis trichotomis, ramulis primariis 8—10 μ, secundariis sive basidiis 5 μ longis, omnibus cylindraceis, continuis, hyalinis; prioribus paullo crassioribus, saepe curvatis vel sigmoideis, ultimis, nonnumquam lageniformibus, conidiophoris; conidiis globosis, 2 μ in diam., hyalinis, continuis.

Pl. XXVI. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. quelques individus, médiocrement grossis; 3. quelques individus, grossis 500 f.; 4. portion d'une hyphe rampante, grossie; 5. sommet d'une hyphe dressée, grossie 625 f.; conidies, grossies 750 f.

31. *Penicillium silvaticum* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus orbicularibus, avellaneis (Sacc. Chromot. n°. 7), non zonatis. Hyphis repentibus ramosis, septatis, hyalinis, $1^2/_3$—$6^2/_3$ μ crassis, erectis ad 210 μ altis, 2—$3^1/_3$ crassis, hyalinis, septatis, sursum basidiorum numero 5 ad 8, lageniformium, summo vix inflatorum, 16—22 μ longorum, verticillo coronatis; conidiis ex apice basidiorum emergenti-

bus, in catenas longissimas (100—160 μ) coalitis, globosis, diluto avellaneis, laevissimis, 2—3 μ in diam.

Pl. XXVII. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. quelques individus, médiocrement grossis; 3. quelques individus grossis 300 f.; 4. conidies, grossies 500 f.

32. *Spicaria decumbens* OUD. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. KONING.

Tota planta hyalina. Hyphis primariis decumbentibus, septatis, crebro racemoso-ramosis; ramis adscendentibus, omnibus septatis, nunc simplicibus, tunc vero denuo ramosis, ramulis oppositis vel alternantibus, vulgo simplicibus, nonnumquam ramulos breviores septatos sursum emittentibus. Ramulis summo basidiophoris, basidiis 2—5 verticillatis, lageniformibus, 12—16 μ longis, ex apice conidia plurima catenulata, elliptica, hyalina, laevia, 3—4 μ in diam, proferentibus.

Pl. XXVIII. — Fig. 1. Partie de la plante, grossie 650 f.; 2. quelques conidies, grossies 900 f.

33. *Spicaria elegans* (CDA). HARZ Hyphom. 51; SACC. Fgi ital. del. tab. 895; SACC. Syll. IV, 166; *Penicillium elegans* CDA Ic. Fg. II, 18 et tab. XI, 74. — Sur un morceau de bois ramolli, enfoui dans la terre humeuse du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. KONING.

Touffes blanches pendant toute leur existence. Hyphes rampantes hyalines, cloisonnées; hyphes dressées lâchement distribuées, cloisonnées, munies de 2 à 4 cercles de rameaux opposés ou verticillés; rameaux di-, tri- ou quadrimères, courts et fusiformes, pourvus chacun de 3 basidies, en forme de quille mince, servant de soutien à un chapelet très long et mince de quelques dizaines de conidies elliptiques, hyalines, de 4—5 × 3,5—4 μ. Tant l'hyphe primaire que les secondaires, y comprises les basidies, sont hérissées de villosités courtes et molles.

Pl. XXIX. — Fig. 1. Individu isolé, grossi 450 f.; 2. basidie avec quelques conidies, grossies 1200 f.

34. *Spicaria silvatica* OUD. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. KONING.

Caespitibus orbicularibus, dilutissime griseo-virescentibus, hyphis singulis hyalinis, septatis; repentibus furcato-ramosis, 2—6 μ crassis; erectis 2—3 μ crassis, pauci-ramosis, ramis alternis, brevioribus vel longioribus, simplicibus vel furcatis, summo basidiophoris; basidiis ternis, verticillatis, cylindraceis, continuis, subflexuosis, 20—25 μ altis, apice angustatis, conidiophoris; conidiis ellipticis vel oblongis, hyalinis, laevibus, continuis, 6—12 × 4—6 μ, in catenas longas connexis.

Pl. XXX. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une touffe, grossie 425 f.; 3. sommet d'une hyphe conidiifère grossi davantage; 4. conidies, grossies 850 f.

35. *Trichoderma Koningi* OUD. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. KONING.

Caespitibus orbicularibus, lanosis, primo albis, dein vage viride-punctatis vel maculatis, tandem aequaliter aerugineis vel laete olivaceis. Hyphis omnibus hyalinis, subtilissime remote septatis, ramosis; ramis alternis vel oppositis, ipsis denuo semel vel bis bi- aut trifurcatis, radiis ultimis summo conidiiferis. Conidiis fere hyalinis, ellipticis, 3—4 × 2,5—3 μ, in glomerulos virides, 8—10 μ in diam., muco destitutos, coadunatis, mox quoquoversus destributis.

Le *Tr. Koningi* est une des espèces humicoles qui ne manquent presque dans aucune culture. Elle est bien distincte du *Tr. lignorum* (TODE) HARZ (Hyphom. 29 et pl. IV f. 6; SACC. Syll. IV, 59; id. Fgi ital. del. tab. 953), qui a les conidies absolument globuleuses, plus petites, réunies en glomérules dont le diam. ne dépasse pas 5,7 μ.

Pl. XXXI. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une touffe, grossie 110 f.; autre portion, grossie 500 f.; 4. sommets d'hyphes fertiles, pour montrer l'origine des conidies, grossis 600 f.; 5. conidies et conidies germantes, grossies 480 f.; 6. cellule basidiomorphe avec sa glomérule, grossies 600 f.; 7. quelques chlamydospores.

Dématiées.

36. *Alternaria humicola* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mars 1901. M. C. J. Koning.

Caespitulis maturis orbicularibus, atro-virentibus (Sacc. Chromot. n°. 34); hyphis fertilibus rite evolutis hyalinis, articulatis, 3—5 μ crassis, ramosis; ramis racemose dispositis; conidiis polymorphis, nempe cylindraceis, obclavatis, oblongis, lageniformibus, primo hyalinis, postea melleis, denique fuscis, tandem atro-virentibus et fuligineis, magnitudine variis, maximis 50 × 16 μ, 3—7 septato-muriformibus, aetate provecta dense et subtilissime punctato-asperulis, ad septa non aut vix constrictis. — Differt ab *A. tenui* hyphis bene evolutis, hyalinis, collis conidiorum multo brevioribus, conidiis saepe multo longioribus; ab *A. Brassicae* hyphis longis, septatis, hyalinis, ramosis, conidiis brevioribus; ab *A. hispidula* conidiis saepe plus quam 3 ad 4-, imo ad 7-septatis, majoribus (50 × 16 μ contra 12—20 × 8—12 μ); ab *A. hispida* (quae a Saccardo, Syll. IV, 546, errore „lanuginosa" dicitur; cf. Harz Hyphom. p. 44 et tab. IV, f. 3) conidiis nec globosis, neque setulosis; ab *A. rudi* hyphis longis hyalinis, conidiisque rite evolutis; a ceteris speciebus in Sylloges voll. X, XI et XIV commemoratis: nunc hypharum statu hyalino vel longitudine, tunc conidiorum forma et superficie, denique septorum numero.

Pl. XXXII. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. rameau, grossi 360 f.; 3. rameaux, grossis 540 f.; 4 et 5. conidies très âgées, grossies 900 f.; 5. conidie rude.

37. *Bispora pusilla* Sacc. Mich. I, 78; id. Syll. IV, 343; id. Fgi ital. del. tab. 21. — Sur un morceau de chêne vermoulu, enfoui dans la terre humeuse du „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. Koning.

Taches noires, difformes, éparses. Hyphes stériles filiformes, en partie cachées dans le support, en partie superficielles, brunâtres, articulées. Branches fertiles dressées, également brunes, à l'exception d'une ou deux cellules basales, cylindriques, courtes et pâles. Conidies en chapelets simples ou rameux, elliptiques, non tronquées aux bouts, munies d'une membrane assez épaisse, et d'une cloison très marquée qui

les divise en deux parties égales, d'abord hyalines, puis brun-tendre, enfin brun-foncé, 9—12 × 4—5 μ, largement arrondies aux bouts, sans rétrécissement au milieu.

Pl. XXXIII. — Fig. 1. Morceau du *Bispora*, grossi 300 f. 2. conidie, grossie 600 f.

38. *Hormodendrum pallidum* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Juin 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus orbicularibus, griseis (Sacc. Chromot. n°. 2), minus manifeste zonatis. Hyphis repentibus articulatis, partim tenuioribus, liquore homogeneo, partim robustioribus, liquore spumoso repletis; erectis dilutissime griseis, sursum dendroideo-ramosis, ramis nempe primariis, item secundariis, omnibus decussatis, sursum sensim longitudine diminuentibus. Ramorum ramulorumque articulis omnibus utrimque contractis, itaque ad septorum altitudinem strangulatis, eoque ipso facillime a se invicem et a sustentaculo dilabentibus. Articulationes ultimae, omnium minimae, forsan quoque aliae praecedentes, conidia — in ultimo casu catenatim junctae — sistere videntur, dimensionesque varias attingunt 12—20 × 5—8 μ.

Differt species nostra ab affinibus *H. viridi* (Fres.) Sacc. et *H. chlorino* (Fres.) Sacc. (Syll. IV, 311) non tantum colore, sed etiam — ut videtur — ramorum distributione, conidiorum catenulis minus conspicuis, conidiis — imo minimis — multo majoribus (12 × 6 μ contra 7—8 μ).

Pl. XXXIV. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. exemplaires grossis 110 f.; 3. exemplaires grossis 200 f.; conidies et articles, grossis 500 f.

39. *Stemphylium botryosum* Wallr. Fl. Cr. 300; Sacc. Syll. IV, 522; *Ulocladium botrytis* Preuss dans Linnaea XXIV (1851), p. 111; Sturm, Pilze Bd. VI, p. 83 et pl. 12. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Sept. 1901. M. C. J. Koning.

Touffes très foncées, orbiculaires, se prolongeant radialement à la circonférence. Hyphes rampantes très étendues, minces, ramifiées irrégulièrement, d'abord hyalines, puis noisette-tendre, enfin noisette, cloi-

sonnées, flexueuses et p. ou m. noueuses; rameaux ordinairement courts, flexueux, simples ou ramifiés, hyalins ou colorés, souvent inégaux par de petites excroissances avortées, simples ou fourchues au sommet, et servant de soutien aux nombreuses conidies. Conidies terminales tant aux rameaux primaires qu'aux rameaux secondaires, à court pédicelle, tantôt presque globuleuses, tantôt elliptiques ou oblongues, divisées horizontalement en 2 à 6 compartiments, dont un seul ou plusieurs présentent une cloison verticale ou oblique. La couleur des conidies, superficiellement étranglées à la hauteur des cloisons, varie entre l'isabelle et le brun-noirâtre, et leurs dimensions entre 25—40 × 16—20 μ. Surface des conidies âgées finement pointillées.

Pl. XXXV. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. petite portion de 1, grossie 65 f.; 3. portion de 1, grossie 450 f.

40. *Torula lucifuga* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Sept. 1901. M. C. J. Koning.

Caespitulis orbicularibus, primo stramineis, mox nebularum saturatius tinctarum apparitione supra versicoloribus, infra conidiorum olivaceorum ortu quasi nigris. Hyphis repentibus hyalinis, continuis, varie flexuosis et curvatis, ramosis, in gelatina submersis, tandem, et quidem versus fundum caespitis nutrientis, septis nunc singulis, tunc binis approximatis, vel pluribus, paris intervallis inter se distantibus, in loculamenta divisis, quae mox colorata et in cellulas olivaceas mutata, ob germinandi aptitudinem, tamquam conidia, imo conidiorum catenulas considerare licet. Conidiis globulosis, ellipticis vel oblongis, dilutius vel saturatius tinctis, liquore vulgo vesiculifero repletis, 10—22 × 8—10 μ.

Pl. XXXVI. — Fig. 1. Touffe jeune; 2. touffe âgée; 3. hyphes rampantes et conidies délivrées de la gélatine adhérente, grossies 350 f.; 4. une paire de conidies, grossie 400 f.

Stilbées.

41. *Ciliciopodium Magnusi* Oud. n. sp. — Trouvé sur un morceau

de bois de hêtre ramolli parmi la terre humeuse du „Spanderswoud", près de Bussum. Sept. 1901. M. C J. KONING.

Fungillo in tota frustuli superficie laxe aequaliter distributo, minimo (200—210 μ alto, 20 μ crasso), omnis coloris experte, glaberrimo, stipite cylindrico, fere aequali, sursum tamen paullo crassiore, itaque quasi claviformi, summo rotundato. Ex hyphis constat simplicibus, tenerrimis, continuis, singulis in conidium unicum terminale abeuntibus. Conidiis ellipticis vel oblongis, rectis vel curvatis, guttulis expertibus, muco destitutis, 6—8 × 3—4 μ.

A speciebus cognitis, omnibus laete coloratis (numero 8), differt omnis coloris vestigio absentia.

Pl. XXXVII. — Fig. 1. Individus, grossis 135 f.; 2. individus, grossis 250 f.; 3. conidies, grossies 500 f.

42. *Graphium Klebahni* OUD. n. sp. — Trouvé sur un morceau de bois ramolli, faisant partie de la terre humeuse du „Spanderswoud", près de Bussum. Août 1901. M. C. J. KONING.

Individuis laxe destributis. Hyphis repentibus ramosis, septatis, hyalinis, exceptis cellulis nonnullis fuscescentibus in propinquitate basis stipitis. Stipite dilute-umbrino (SACC. Chromot. n°. 9, diluto), cylindrico, simplici, 550—750 μ alto, stricto vel flexuoso, composito e cellulis filiformibus gracillimis, dense congestis, basi saepe processubus brevioribus stipitiformibus stipato, summo globulo lacteo, viscoso, 60—80 μ in diam., conidia muco obvoluta continente, instructo. Durante conidiorum defluxu, cellularum filiformium partes terminales divergere incipiunt numeroque augentur eadem ratione qua guttula volumine diminuat, ita ut tandem nil nisi fasciculus pilorum supersit, cum penicillo, quo fucatum utimur, facile comparandus. Conidiis hyalinis, rectis vel curvulis, utrimque obtusatis, continuis, 4—5 × 2 μ.

Notre espèce, tout en différant des autres connues jusqu'à ce jour, et décrites dans le Sylloge de M. SACCARDO, semble néanmoins présenter quelque relation avec le *Graphium Phycomyces* SACC. (Syll. IV, 614), synonyme, selon l'auteur italien, du *Hantzschia Phycomyces* AUERSWALD (Hedw. II, 1862, p. 60 et pl. XI). Nous disons „semble", parce que les figures, montrant le port et la structure anatomique de cette plante, publiées par AUERSWALD à l'endroit cité, diffèrent tellement du résultat de nos propres observations que l'identité des deux espèces ne peut être

admise. Ainsi le globule de conidies y repose sur une apophyse qui forme un corps piriforme avec le globule même, et dont l'origine est en rapport avec une ramification et par là avec une dilatation du sommet du stipe, dont nous n'avons jamais observé la moindre trace. Au surplus ce stipe ne se compose pas, dans l'espèce d'AUERSWALD, d'un certain nombre de cellules filiformes, réunies en faisceau, mais d'une seule série de cellules cylindriques superposées, séparées mutuellement par une cloison. Cette dernière structure, incompatible avec les caractères du genre *Graphium*, n'a pas empêché M. SACCARDO de céder au *Hantzschia Phycomyces* une place parmi les espèces de *Graphium*, quoiqu' à notre avis le nouveau genre aurait pu être considéré comme un lien, rattachant le vieux genre *Graphium* à quelque genre des Dématiées amérosporées. Nous avons préféré ne pas considérer comme erronées les observations d'AUERSWALD, ce qui nous a mis dans la nécessité de créer une nouvelle espèce, que nous avons dédiée à M. H. KLEBAHN, le savant qui a montré une si grande habileté dans la détermination des relations génétiques entre plusieurs membres de la grande Classe des Urédinées.

Pl. XXXVIII. — Fig. 1. Quelques exemplaires dans leur port naturel, grossis 10 f.; 2. trois exemplaires, grossis davantage, avant que les cellules filiformes aient commencé à diverger au sommet du stipe; 3. deux autres exemplaires plus âgés, grossis 135 f.; 4. conidies, grossies 500 f.

43. *Stysanus difformis* OUD. n. sp. — Sur un morceau de bois pourri, faisant partie de la terre humeuse originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mai 1901. M. C. J. KONING.

Mycelio repente filamentoso, hyalino. Stipitibus gregariis, erectis, fusco-olivaceis, 2.5 mill. altis, 120—200 μ crassis, superficie inaequali, undulata, saepe p. m. flexuosis, basin versus incrassatis, superne nonnumquam ramulo laterali auctis, ex hyphis filiformibus, septatis, saturate-avellaneis, arcte coalitis compositis; capitulis quoad formam cum pileo difformi, depresso, margine repando vel superficialiter inciso comparandis, cum stipite concoloribus, ex hyphis fertilibus filiformibus, tenerrimis, septatis, deorsum hyalinis, sursum ex avellaneo-olivaceis, semel vel bis dichotome-ramosis, compositis; ramis septatis, summo coni-

diiferis; conidiis globulosis vel breve-ellipticis, saturate-avellaneis, 2½—3 μ in diam. in catenas coalitis.

Pl. XXXIX. — Fig. 1. Deux exemplaires, grossis 20 f.; 2. capitule, grossi 22 f., vu d'en haut; 3. partie du tissu du stipe, grossie; 4. portion du tissu du capitule, grossie; 5. hyphe conidiifère ramifiée, grossie 500 f.; 6. conidies libres et en chapelet, grossies 500 f.

44. *Stysanus Stemonites* (P.) Cda Ic. Fg. I, p. 22 et tab. VI, f. 283; Sacc. Fgi ital. del. tab. 945; Sacc. Syll. IV, 621; *Periconia Stemonites* P. Syn. 687; Fr. S. M. III, 280. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Avril 1901. M. C. J. Koning.

Touffes orbiculaires, d'abord pâles, puis de plus en plus foncées, enfin couleur d'ombre. Hyphes stériles rampantes, rameuses, articuleés, hyalines ou légèrement teintées près de la base du stipe, très subtiles. Hyphes fertiles unies en stipe sétacé, haut d'environ 1 mill., d'abord incolore, plus tard noisette-foncé, composé de filaments subtils, cloisonnés, dont les sommets se courbent en dehors, sur une étendue p. ou m. considérable de la portion supérieure en se transformant en une basidie en forme de quille, servant de support à un nombre p. ou m. considérable de conidies unies en chapelet. Conidies elliptiques, souvent aussi limoniformes, noisette-pâle, continues, 6—8 × 4—4.5 μ.

Pl. XL. —Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. portion d'une touffe, grossie 20 f.; 3. quelques individus mûrs:

a. hyphes jeunes séparées;
b. individu jeune, ayant les basidies accumulées en capitule;
c. individu fertile, ayant les basidies accumulées en épi. — Le tout grossi 175 f.

4. conidies, grossies 700 f.

45. *Tilachlidium humicola* Oud. n. sp. — Produit d'une culture, sur gélatine préparée, de terre humeuse pulvérisée, originaire du bois dit „Spanderswoud", près de Bussum. Mai 1901. M. C. J. Koning.

Caespitibus orbicularibus, niveis, lanuginosis. Filis primariis adscen-

dentibus, cylindraceis, 35—40 μ crassis, e fibrillis subtilissimis, articulatis, hyalinis, arcte colligatis compositis, circumcirca filis secundariis basidiomorphis, 40—80 μ altis, patenti-divergentibus, simplicibus, continuis, flexuosis, singulis fibrillarum componentium partem terminalem subclavatam constituentibus, hirsutis. Conidiis in capitulum globosum, 15—18 μ in diam. metiens, terminale, gelatine distentum, tandem exsiccans, condensatis, dilutissime virentibus, oblongis vel ovoideis, 6—7 $\times$ 3—5 μ.

Pl. XLI. — Fig. 1. Touffe en pleine vigueur; 2. deux fils primaires, peu grossis; 3. un seul fil primaire avec quelques fils secondaires basidiomorphes, grossis; 4. trois portions de fils primaires, grossies 180 f.; 5. deux bouts de fils basidiomorphes jeunes, peu grossis; 6. un bout de fil basidiomorphe, couronné d'un capitule de conidies, grossi 1000 f.; 7. conidies, grossies 1000 f.

Notre *T. humicola* forme la 2[e] espèce du genre. Il diffère du *T. pinnatum* Preuss (Linnaea XXIV, 1851, p. 127), la seule espèce connue jusqu'à présent, par ses conidies verdâtres (non hyalines) et par son habitat (terre humeuse au lieu d'Agarics desséchés). Comme les mesures font défaut dans la description de Preuss, une comparaison entre les dimensions des diverses parties des deux champignons n'a pas été possible.

LA THÉORIE ÉLÉMENTAIRE DU PHÉNOMÈNE DE ZEEMAN. RÉPONSE A UNE OBJECTION DE M. POINCARÉ [1])

PAR

H. A. LORENTZ.

---

§ 1. Dans un article paru dans l'*Eclairage Electrique*, M. POINCARÉ [2]) arrive à la conclusion que la théorie élémentaire bien connue du phénomène de ZEEMAN — la théorie dans laquelle on suppose que chaque molécule lumineuse contient un ou plusieurs électrons mobiles, pouvant vibrer indépendamment les uns des autres — peut bien rendre compte de l'observation d'un doublet dans la direction des lignes de force, mais est incapable d'expliquer le triplet que l'on observe perpendiculairement à cette direction. Il arrive à ce résultat non en traitant directement l'émission, mais en considérant l'absorption dans le champ magnétique, et il est remarquable que ce même procédé ait conduit antérieurement M. VOIGT [3]) à des équations d'où l'on déduit l'existence du triplet. Il me semble que l'on doit chercher la cause de ce désaccord dans le fait que, dans l'équation (6) à la page 8, M. POINCARÉ omet à tort le terme:

$$\varepsilon_k \alpha \frac{dZ_k}{dt}.$$

Mais, avant d'entrer dans des détails à ce sujet, il convient de comparer entre elles les diverses formules qu'on peut appliquer à la

---

[1]) Traduit de *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam*, T. 8, p. 69, 1899.

[2]) POINCARÉ, La théorie de LORENTZ et le phénomène de ZEEMAN, *Eclairage Electrique*, T. 19, p. 5, 1899.

[3]) VOIGT, Ueber den Zusammenhang zwischen dem ZEEMAN'schen und dem FARADAY'schen Phänomen, *Göttinger Nachrichten*, 1898, Heft 4, p. 1.

propagation de la lumière dans un gaz absorbant soumis à des forces magnétiques.

§ 2. Dans les équations de M. VOIGT on trouve les grandeurs suivantes:

1°. Les composantes u, v, w d'un vecteur (le vecteur de NEUMANN) qui intervient dans tout milieu (corps pondérable ou éther libre) où il y a un mouvement lumineux.

2°. Les composantes ξ, η, ζ d'un vecteur (le vecteur de FRESNEL) relié au précédent par les relations

$$\xi = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad \eta = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad \zeta = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}. \qquad (1)$$

3°. Un certain nombre d'autres vecteurs P_1, P_2, $P_3 \ldots$, qui se rapportent aux dérangements de l'état d'équilibre dans les molécules pondérables, et dont chacun correspond à un des modes de vibration simples d'une molécule. Les composantes du vecteur P_h sont représentées par U_h, V_h, W_h, et les coefficients constants qui se rapportent à ce vecteur seront également munis de l'indice h.

4°. Un vecteur dont les composantes Ξ, H, Z sont déterminées par

$$\Xi = \mathrm{v}^2 \xi + \Sigma \varepsilon_h U_h, \quad H = \mathrm{v}^2 \eta + \Sigma \varepsilon_h V_h, \quad Z = \mathrm{v}^2 \zeta + \Sigma \varepsilon_h W_h. \qquad (2)$$

Les grandeurs ε y représentent des constantes, et v est la vitesse de la lumière dans l'éther [1]).

Entre les vecteurs (Ξ, H, Z) et (u, v, w) on a les relations

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial H}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}, \quad \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial \Xi}{\partial z}, \quad \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = \frac{\partial \Xi}{\partial y} - \frac{\partial H}{\partial x}. \qquad (3)$$

Les grandeurs en question sont enfin reliées entr'elles par une série d'équations — trois pour chaque vecteur P_h — que l'on doit considérer comme les équations du mouvement de la matière pondérable. Elles ont la forme

---

[1]) Afin d'éviter des confusions dans les formules, je m'écarterai parfois de la notation de M. VOIGT et de celle que j'ai moi-même employée précédemment.

$$\frac{\partial^2 U_h}{\partial t^2} + d_h U_h + f_h \frac{\partial U_h}{\partial t} + g_h \left(B \frac{\partial W_h}{\partial t} - C \frac{\partial V_h}{\partial t} \right) + \varepsilon_h \xi = 0, \text{ etc. [1]} \qquad (4)$$

Les coefficients d, f et g sont des constantes. Les termes avec le premier coefficient se rapportent aux forces élastiques qui existent dans les particules pondérables, les termes avec f à une résistance conduisant à une absorption, et les termes en g aux forces exercées par le champ magnétique. Ce champ est supposé homogène; les composantes de la force magnétique y sont A, B, C.

Dans le cas le plus simple il n'y a qu'un seul vecteur P. Nous pouvons alors omettre les signes Σ dans les formules (2) et les indices h dans toutes les équations; de plus, nous n'aurons que trois équations de la forme (4).

§ 3. En partant des principes de la théorie électromagnétique de la lumière, j'ai établi [2]) les équations du mouvement de la manière suivante.

L'unité de volume contient N molécules identiques; dans chacune d'elles il y a un électron mobile avec une charge e et une masse effective $\varkappa$. Si x, y, z sont les composantes de l'écart d'un tel électron de sa position d'équilibre, ex, ey, ez seront les composantes du moment électrique de la molécule.

J'ai représenté par M_x, M_y, M_z les composantes du moment électrique par unité de volume, de sorte que

$$\mathrm{M}_x = Ne\bar{\mathrm{x}}, \quad \mathrm{M}_y = Ne\bar{\mathrm{y}}, \quad \mathrm{M}_z = Ne\bar{\mathrm{z}},$$

où les traits indiquent des moyennes relatives à un grand nombre de particules.

Je me suis en outre figuré que les électrons vibrants produisent dans l'éther un état de mouvement, avec certains déplacements diélectriques et certaines forces magnétiques. Cet état se superpose à celui qui peut exister indépendamment des électrons, et pour lequel le dépla-

[1]) Dans la suite, le signe „etc." indiquera qu'à l'équation qui le précède il faut joindre deux autres équations de la même forme qui se rapportent aux axes des y et des z.

[2]) LORENTZ, La théorie électromagnétique de MAXWELL et son application aux corps mouvants, Leiden, BRILL 1892. Voir aussi ces *Archives*, (1), T. 25.



cement diélectrique sera représenté par (f_0, g_0, h_0). Afin d'obtenir les équations du mouvement pour un des électrons, j'ai décrit autour de la molécule considérée une sphère B, dont le rayon est très petit par rapport à la longueur d'onde, mais très grand en comparaison des distances moléculaires. J'ai représenté par

$$\mathfrak{X}', \quad \mathfrak{Y}', \quad \mathfrak{Z}'$$

les composantes de la force électrique, produite par les molécules situées à l'intérieur de la sphère.

J'ai posé ensuite, pour les composantes de la force élastique qui tend à ramener l'électron vers sa position d'équilibre,

$$-\mathfrak{f}x, \quad -\mathfrak{f}y, \quad -\mathfrak{f}z,$$

et j'ai introduit les trois fonctions auxiliaires $\mathfrak{M}_x$, $\mathfrak{M}_y$, $\mathfrak{M}_z$, satisfaisant aux équations

$$\left.\begin{aligned}\left(\Delta-\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{M}_x &= -4\pi M_x,\\ \left(\Delta-\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{M}_y &= -4\pi M_y,\\ \left(\Delta-\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{M}_z &= -4\pi M_z,\end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

où v représente de nouveau la vitesse de la lumière dans l'éther.

J'ai trouvé ainsi [1]) pour la première des trois équations du mouvement:

$$\varkappa\frac{d^2x}{dt^2} = -\mathfrak{f}x + \frac{2}{3}\frac{e^2}{v}\frac{d^3x}{dt^3} + \frac{4}{3}\pi v^2 e M_x +$$
$$+ v^2 e\left[\frac{\partial^2\mathfrak{M}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\mathfrak{M}_y}{\partial x\,\partial y} + \frac{\partial^2\mathfrak{M}_z}{\partial x\,\partial z} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\mathfrak{M}_x}{\partial t^2}\right] + 4\pi v^2 e f_0 + e\mathfrak{X}'. \qquad (6)$$

J'ai fait voir ensuite que le terme

$$\frac{2}{3}\frac{e^2}{v}\frac{d^3x}{dt^3},$$

[1]) *loc. cit.*, § 128. Par suite d'une erreur de calcul, j'avais omis dans la formule (121) de ce § le coefficient $\frac{2}{3}$ que doit avoir le terme en $\frac{e^2}{v}\dddot{\xi}$.

qui exprime l'affaiblissement des vibrations par le rayonnement, peut être négligé. Si l'on prend maintenant les moyennes de tous les termes, qu'on les divise par e, et si l'on observe que $\mathfrak{X}'$ peut être posé proportionnel à M_x, on obtient

$$\frac{v}{q} M_x + \frac{\varkappa}{Ne^2} \frac{\partial^2 M_x}{\partial t^2} = \\ = v^2 \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial x \partial z} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial t^2} \right] + 4\pi v^2 f_0, \text{ etc.} \quad (7)$$

où q est une constante.

Si l'électron éprouve une résistance proportionnelle à la vitesse, on doit introduire dans le second membre de l'équation (6) un terme

$$-c \frac{dx}{dt};$$

et s'il existe un champ magnétique avec la force magnétique (A, B, C), il vient en outre un terme

$$e\left(C \frac{dy}{dt} - B \frac{dz}{dt} \right).$$

Par là les équations (7) deviennent

$$\left.\begin{aligned} \frac{v}{q} M_x + \frac{\varkappa}{Ne^2} \frac{\partial^2 M_x}{\partial t^2} + \frac{c}{Ne^2} \frac{\partial M_x}{\partial t} - \frac{1}{Ne}\left(C \frac{\partial M_y}{\partial t} - B \frac{\partial M_z}{\partial t} \right) = \\ = v^2 \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial x \partial z} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial t^2} \right] + 4\pi v^2 f_0, \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

etc.

§ 4. On peut donner aux formules précédentes une forme qui s'accorde mieux avec celle des équations ordinaires du champ électromagnétique, et qui facilite en même temps la comparaison avec les formules de M. Voigt. On y arrive en remarquant que les vibrations électriques que nous venons de considérer sont accompagnées d'une force magnétique $\mathfrak{H}$ que l'on peut diviser en deux parties, dont l'une $\mathfrak{H}_1$ provient des vibrations dans les molécules pondérables, tandis que l'autre $\mathfrak{H}_2$ accompagne le déplacement diélectrique (f_0, g_0, h_0).

Pour les composantes de $\mathfrak{H}_1$ on trouve [1])

$$\mathfrak{H}_{1x} = \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial y \partial t} - \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial z \partial t}, \quad \mathfrak{H}_{1y} = \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial z \partial t} - \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial x \partial t}, \quad \mathfrak{H}_{1z} = \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial x \partial t} - \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial y \partial t}, \tag{9}$$

tandis que $\mathfrak{H}_2$ satisfait aux équations

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_{2x}}{\partial t} = 4\pi \mathrm{v}^2 \left(\frac{\partial g_0}{\partial z} - \frac{\partial h_0}{\partial y}\right), \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_{2y}}{\partial t} = 4\pi \mathrm{v}^2 \left(\frac{\partial h_0}{\partial x} - \frac{\partial f_0}{\partial z}\right),$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_{2z}}{\partial t} = 4\pi \mathrm{v}^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial y} - \frac{\partial g_0}{\partial x}\right). \tag{10}$$

Posons maintenant pour abréger:

$$\mathfrak{E}_x = \mathrm{v}^2 \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial x \partial z} - \frac{1}{\mathrm{v}^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial t^2}\right] + 4\pi \mathrm{v}^2 f_0, \text{ etc.} \tag{11}$$

Nous déduirons de ces équations

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial y} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[\frac{\partial \mathfrak{M}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{M}_y}{\partial z}\right] + 4\pi \mathrm{v}^2 \left(\frac{\partial g_0}{\partial z} - \frac{\partial h_0}{\partial y}\right), \text{ etc.};$$

ou bien, en vertu de (9) et (10),

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial y} = \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t}. \tag{3'}$$

Ces équations nous font reconnaître dans $\mathfrak{E}$ la force électrique.

Par suite de (11) les équations (8) se transforment en

$$\frac{\mathrm{v}}{q} \mathrm{M}_x + \frac{\varkappa}{Ne^2} \frac{\partial^2 \mathrm{M}_x}{\partial t^2} + \frac{c}{Ne^2} \frac{\partial \mathrm{M}_x}{\partial t} - \frac{1}{Ne}\left(C \frac{\partial \mathrm{M}_y}{\partial t} - B \frac{\partial \mathrm{M}_z}{\partial t}\right) = \mathfrak{E}_x, \text{ etc.} \tag{4'}$$

équations qui expriment maintenant la relation entre la force électrique et le moment électrique.

Des équations (9) nous déduisons enfin

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_{1z}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_{1y}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_z}{\partial x \partial z} - \Delta \mathfrak{M}_x\right],$$

ou bien, ayant égard à (11),

[1]) *loc. cit.*, § 124.

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_{1z}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_{1y}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{V^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{M}_x}{\partial t^2} - \Delta \mathfrak{M}_x\right] + \frac{1}{V^2}\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} - 4\pi \frac{\partial f_0}{\partial t}.$$

En vertu de la relation entre (f_0, g_0, h_0) et $\mathfrak{H}_2$ on a

$$4\pi \frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{H}_{2z}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_{2y}}{\partial z},$$

et, si l'on tient encore compte de (5), on peut écrire pour l'équation trouvée

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4\pi \frac{\partial M_x}{\partial t} + \frac{1}{V^2}\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t}.$$

On a ainsi, en définissant un nouveau vecteur $\mathfrak{D}$ par la relation

$$\mathfrak{D} = M + \frac{\mathfrak{E}}{4\pi V^2}, \tag{2'}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4\pi \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial t}, \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} = 4\pi \frac{\partial \mathfrak{D}_y}{\partial t},$$

$$\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} = 4\pi \frac{\partial \mathfrak{D}_z}{\partial t}. \tag{1'}$$

Puisque $\mathfrak{E}$ représente la force électrique, $\mathfrak{E}/4\pi V^2$ est le déplacement diélectrique dans l'éther; $\mathfrak{D}$ est donc la polarisation diélectrique totale dans le milieu et $\dot{\mathfrak{D}}$ le courant de déplacement. On voit ainsi que les équations (1′) expriment la relation ordinaire entre la force magnétique et le courant électrique.

Les équations (1′), (2′), (3′), (4′) constituent maintenant le système complet des équations du mouvement. On aurait pu y arriver aussi en suivant la même voie que dans mon „Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern"; aux équations qui y expriment la relation entre $\mathfrak{E}$ et M, il aurait suffi d'ajouter les termes qui expriment l'influence d'une résistance et d'un champ magnétique. Quoique la déduction donnée ici soit plus compliquée, elle rend mieux compte du mécanisme des phénomènes.

§ 5. Il est maintenant aisé de voir que les équations déduites de la théorie électromagnétique de la lumière s'accordent parfaitement avec celles de M. Voigt, si, dans ces dernières, on n'admet qu'un seul vecteur P.



En effet, remplaçons, dans les formules de M. VOIGT,

$$\frac{\partial u}{\partial t},\ \frac{\partial v}{\partial t},\ \frac{\partial w}{\partial t},\ \xi,\ \eta,\ \zeta,\ U,\ V,\ W,\ \Xi,\ H,\ Z$$

par

$$\frac{\mathfrak{H}_x}{4\pi V^2},\ \frac{\mathfrak{H}_y}{4\pi V^2},\ \frac{\mathfrak{H}_z}{4\pi V^2},\ \frac{\mathfrak{D}_x}{V^2},\ \frac{\mathfrak{D}_y}{V^2},\ \frac{\mathfrak{D}_z}{V^2},$$

$$-\frac{M_x}{\varepsilon},-\frac{M_y}{\varepsilon},-\frac{M_z}{\varepsilon},\frac{\mathfrak{E}_x}{4\pi V^2},\frac{\mathfrak{E}_y}{4\pi V^2},\frac{\mathfrak{E}_z}{4\pi V^2};$$

les équations (2) et (3) se transformeront en (2′) et (3′), et les équations (1) prendront la forme (1′) quand on les différentie d'abord par rapport à t.

Les équations du mouvement (4) deviennent

$$-\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial^2 M_x}{\partial t^2}-\frac{d}{\varepsilon}M_x-\frac{f}{\varepsilon}\frac{\partial M_x}{\partial t}-\frac{g}{\varepsilon}\left(B\frac{\partial M_z}{\partial t}-C\frac{\partial M_y}{\partial t}\right)+$$
$$+\frac{\varepsilon\mathfrak{D}_x}{V^2}=0\text{ , etc.}\qquad(12)$$

Si l'on y remplace $\mathfrak{D}$ par sa valeur (2′) on obtient, après multiplication par $\frac{4\pi V^4}{\varepsilon}$,

$$4\pi V^2\left(\frac{V^2 d}{\varepsilon^2}-1\right)M_x+\frac{4\pi V^4}{\varepsilon^2}\frac{\partial^2 M_x}{\partial t^2}+$$
$$+\frac{4\pi V^4 f}{\varepsilon^2}\frac{\partial M_x}{\partial t}-\frac{4\pi V^4 g}{\varepsilon^2}\left(C\frac{\partial M_y}{\partial t}-B\frac{\partial M_z}{\partial t}\right)=\mathfrak{E}_x\text{ , etc.}\qquad(13)$$

ce qui correspond à (4′) [1]. On voit en même temps qu'entre les constantes doivent exister les relations suivantes:

$$4\pi V\left(\frac{V^2 d}{\varepsilon^2}-1\right)=\frac{1}{q},\ \frac{4\pi V^4}{\varepsilon^2}=\frac{\varkappa}{Ne^2},$$
$$\frac{4\pi V^4 f}{\varepsilon^2}=\frac{c}{Ne^2},\ \frac{4\pi V^4 g}{\varepsilon^2}=\frac{1}{Ne}.\qquad(14)$$

[1]) Les équations établies par M. VOIGT dans *Wied. Ann.*, 67, p. 345, équations qui se rattachent aux formules bien connues de HERTZ, se réduisent également à la même forme.

§ 6. Si l'on admet que chaque molécule contient un certain nombre d'électrons qui peuvent tous quitter leur position d'équilibre, on peut diviser le moment électrique total M en un certain nombre de parties M_1, M_2,..., dont chacune correspond au déplacement d'un de ces électrons. Les équations (1'), (2') et (3') ne subissent par là aucun changement, mais à la place de (4') il vient autant de systèmes de trois équations que nous admettons d'électrons.

Pour éviter des longueurs inutiles je supposerai que $\mathfrak{X}'$, $\mathfrak{Y}'$, $\mathfrak{Z}'$ sont nuls [1]). Dans celle des équations (6) qui se rapporte au h^{me} électron, on doit maintenant remplacer x par x_h, mais le terme $\frac{4}{3}\pi v^2 e M_x$ contient toujours le moment total M_x. Les équations (4') deviennent donc

$$\left.\begin{array}{l} \frac{f_h}{N e^2_h} M_{hx} - \frac{4}{3}\pi v^2 M_x + \frac{\varkappa_h}{N e^2_h}\frac{\partial^2 M_{hx}}{\partial t^2} + \\ \quad + \frac{c_h}{N e^2_h}\frac{\partial M_{hx}}{\partial t} - \frac{1}{N e_h}\left(C\frac{\partial M_{hy}}{\partial t} - B\frac{\partial M_{hz}}{\partial t}\right) = \mathfrak{E}_x \text{, etc.} \end{array}\right\} \quad (4'')$$

Si nous remplaçons maintenant, dans les équations générales de M. Voigt, qui contiennent un certain nombre de vecteurs P, les grandeurs

$$\frac{\partial u}{\partial t},\ \xi,\ \Xi,\ \text{etc.}$$

par

$$\frac{\mathfrak{H}_x}{4\pi v^2},\ \frac{\mathfrak{D}_x}{v^2},\ \frac{\mathfrak{E}_x}{4\pi v^2},\ \text{etc.},$$

comme au § précédent, mais

$$U_h,\quad V_h,\quad W_h$$

par

$$-\frac{M_{hx}}{\varepsilon_h},\ -\frac{M_{hy}}{\varepsilon_h},\ -\frac{M_{hz}}{\varepsilon_h},$$

les équations (1), (2) et (3) deviennent (1'), (2') et (3'). Quant aux équations (4), elles se transforment en d'autres de la forme (12), mais avec les indices h, et si l'on y fait la substitution

$$\mathfrak{D} = M + \frac{\mathfrak{E}}{4\pi v^2},$$

[1]) *loc. cit.*, § 105.

il vient, au lieu de (13), une équation où le premier terme n'est pas

$$4\pi v^2\left(\frac{v^2 d}{\varepsilon^2}-1\right)M_x\,,$$

mais

$$\frac{4\pi v^4 d_h}{\varepsilon^2_h}M_{hx}-4\pi v^2 M_x;$$

dans tous les autres termes de (13), on n'aura qu'à ajouter des indices h. S'il existe de nouveau entre les constantes des relations telles que (14), l'équation ainsi obtenue est conforme à (4''), avec cette différence toutefois que l'on n'y trouve pas

$$-\frac{4}{3}\pi v^2 M_x\,,$$

mais

$$-4\pi v^2 M_x\,.$$

Je n'insisterai pas sur cette différence. En effet, dans ce qui suit, il suffira de considérer des molécules avec un seul électron mobile, donc un seul vecteur P; du reste, si nous traitions un cas plus général, nos conclusions ne seraient guère modifiées.

§ 7. M. Poincaré ne considère que des ondes planes se propageant dans la direction de l'axe des z et n'introduit pas de résistance; il admet toutefois l'existence de plusieurs électrons dans chaque molécule.

Il représente par (X, Y, Z) la „polarisation diélectrique" totale, par (X_h, Y_h, Z_h) une de ses parties et par (f, g, h) le déplacement diélectrique. Ses équations, écrites pour une partie avec les notations employées précédemment, ont la forme

$$\lambda_h\frac{\partial^2 X_h}{\partial t^2}+\frac{X_h}{L_h}=f+\frac{1}{3}X+\varepsilon_h\left(\frac{\partial Y_h}{\partial t}C-\frac{\partial Z_h}{\partial t}B\right),\ \text{etc.} \qquad (15)$$

où λ_h, L_h et ε_h sont des constantes, et [1])

[1]) Par une erreur d'impression il y a le signe + dans le premier membre de la formule de M. Poincaré qui correspond aux deux premières équations (16).

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \frac{1}{\mathrm{V}^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} &= \frac{1}{\mathrm{V}^2}\frac{\partial^2 X}{\partial t^2}\,, \\ \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} - \frac{1}{\mathrm{V}^2}\frac{\partial^2 g}{\partial t^2} &= \frac{1}{\mathrm{V}^2}\frac{\partial^2 Y}{\partial t^2}\,, \\ h + Z &= 0\,. \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

Or, dans le cas où $\mathfrak{H}$ est indépendant de x et y, nos équations (1′) donnent:

$$-\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} = 4\pi \frac{\partial \mathfrak{D}_x}{\partial t}\,, \quad \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} = 4\pi \frac{\partial \mathfrak{D}_y}{\partial t}\,, \quad 0 = \frac{\partial \mathfrak{D}_z}{\partial t}\,.$$

En ayant égard à ce que $\mathfrak{E}$ aussi dépend uniquement de z et t, on tire de (3′):

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t}\,, \quad -\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t}\,, \quad 0 = \mathfrak{H}_z\,.$$

De ces équations il résulte que

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_y}{\partial z^2} &= 4\pi \frac{\partial^2 \mathfrak{D}_y}{\partial t^2}\,, \\ \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_x}{\partial z^2} &= 4\pi \frac{\partial^2 \mathfrak{D}_x}{\partial t^2}\,, \\ \mathfrak{D}_z &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Appelant f, g, h les composantes du déplacement diélectrique dans l'éther, nous avons

$$\mathfrak{E}_y = 4\pi \mathrm{V}^2 g\,, \qquad \mathfrak{E}_z = 4\pi \mathrm{V}^2 h\,;$$

de plus, si nous représentons le moment électrique par unité de volume non par $(\mathrm{M}_x, \mathrm{M}_y, \mathrm{M}_z)$, mais par (X, Y, Z),

$$\mathfrak{D}_x = f + X, \qquad \mathfrak{D}_y = g + Y, \qquad \mathfrak{D}_z = h + Z.$$

Substituant dans (17) nous trouvons précisément les équations (16), que nous venons d'emprunter à M. Poincaré.

Dans le cas où il n'y a pas de résistance, nos équations (4′) peuvent s'écrire, dans les nouvelles notations,

$$\frac{\mathfrak{f}_h}{Ne_h^2} X_h - \frac{4}{3}\pi \mathrm{v}^2 X + \frac{\varkappa_h}{Ne_h^2}\frac{\partial^2 X_h}{\partial t^2} -$$

$$- \frac{1}{Ne_h}\left(C\frac{\partial Y_h}{\partial t} - B\frac{\partial Z_h}{\partial t}\right) = 4\pi \mathrm{v}^2 f, \text{ etc.}$$

Divisant par $4\pi \mathrm{v}^2$, et posant

$$\frac{\varkappa_h}{4\pi \mathrm{v}^2 Ne_h^2} = \lambda_h\,,$$

$$\frac{\mathfrak{f}_h}{4\pi \mathrm{v}^2 Ne_h^2} = \frac{1}{L_h},$$

$$\frac{1}{4\pi \mathrm{v}^2 Ne_h} = \varepsilon_h\,,$$

nous retrouvons exactement les équations (15) de M. Poincaré. Ses équations du mouvement sont donc identiques avec les miennes.

§ 8. Suivons à présent M. Voigt dans ses considérations, et bornons-nous au cas d'un seul vecteur P.

M. Voigt se figure en premier lieu qu'un faisceau lumineux se propage suivant les lignes de force, qu'il suppose parallèles à l'axe des z. Il représente

par R l'intensité du champ,

par ϑ la durée d'une vibration divisée par 2π (pour abréger je donnerai à cette grandeur le nom de période),

par ω la vitesse de propagation

et par $\varkappa$ le coefficient d'absorption, en ce sens que l'amplitude varie dans le rapport de 1 à $e^{-2\pi\varkappa}$ sur une distance d'une longueur d'onde.

Il pose en outre:

$$\varepsilon^2/d = q^2 \mathrm{v}^2, \quad 1/d = \vartheta_0^2, \quad f/d = \vartheta', \quad g/d = k \text{ [1]} \qquad (18)$$

et trouve, pour déterminer les valeurs de ω et $\varkappa$ relatives aux faisceaux à polarisation circulaire droite et gauche, les formules (24) et (25),

[1]) La grandeur ϑ_0 est la période propre des particules; ϑ' est un temps qui dépend de la résistance.

où le signe supérieur se rapporte au faisceau à polarisation circulaire droite et le signe inférieur au faisceau gauche. Pour simplifier ces formules, je pose

$$\vartheta^2 \pm kR\vartheta - \vartheta_0{}^2 = S;$$

elles deviennent alors

$$\frac{\omega^2(1-\varkappa^2)}{(1+\varkappa^2)^2} = v^2\left(1 - \frac{q^2\vartheta^2 S}{S^2 + \vartheta'^2\vartheta^2}\right),$$

$$\frac{2\,\omega^2\varkappa}{(1+\varkappa^2)^2} = \frac{v^2 q^2\vartheta'\vartheta^3}{S^2 + \vartheta'^2\vartheta^2}.$$

Même pour le maximum d'absorption on peut admettre que $\varkappa$ est beaucoup plus petit que l'unité. Les premiers membres des équations peuvent donc s'écrire

$$\omega^2 \text{ et } 2\,\omega^2\varkappa\,,$$

et par division on trouve

$$2\,\varkappa = \frac{q^2\vartheta'\vartheta^3}{S^2 - q^2\vartheta^2 S + \vartheta'^2\vartheta^2}. \qquad (19)$$

Il s'agit maintenant de savoir pour quelle valeur de ϑ cette expression devient un maximum. Il est évident que cette valeur est peu différente de ϑ_0 et, si les bandes d'absorption sont très étroites, on peut remplacer ϑ par ϑ_0 dans le numérateur de (19). Il faut donc que le dénominateur devienne aussi petit que possible. Nous le mettrons sous la forme

$$\left(S - \frac{1}{2}q^2\vartheta^2\right)^2 + \vartheta'^2\vartheta^2 - \frac{1}{4}q^4\vartheta^4. \qquad (20)$$

A moins que les deux derniers termes ne deviennent presque égaux dans le voisinage immédiat de $\vartheta = \vartheta_0$, nous pouvons prendre pour leur différence la valeur correspondant à $\vartheta = \vartheta_0$; par conséquent, le minimum s'observe pour

$$S = \tfrac{1}{2}\,q^2\vartheta^2\,, \qquad (21)$$

et l'absorption maxima est déterminée par

$$2\,\varkappa_{\text{max.}} = \frac{q^2\vartheta'\vartheta_0{}^3}{\vartheta'^2\vartheta_0{}^2 - {}^1\!/_4\,q^4\vartheta_0{}^4}.$$

Pour faire en sorte que cette expression soit très petite, j'admettrai

que q^2 est beaucoup plus petit que $\frac{\vartheta'}{\vartheta_0}$. Dans ce cas le deuxième terme du dénominateur est très petit par rapport au premier, de sorte que

$$2\,\varkappa_{\text{max.}} = q^2 \frac{\vartheta_0}{\vartheta'}\,.$$

Remarquons que notre hypothèse relative à q^2 conduit à des valeurs très différentes des deux derniers termes de (20).

Pour l'équation (21) nous pouvons écrire:

$$\vartheta^2 \pm k\,R\,\vartheta - \vartheta_0{}^2 = \tfrac{1}{2}\,q^2\,\vartheta_0{}^2.$$

Admettons que ϑ' soit beaucoup plus petit que ϑ_0. D'après ce qui précède, q^2 est alors beaucoup plus petit que l'unité, de sorte que, si $R = 0$, le maximum d'absorption est situé dans le voisinage immédiat de ϑ_0. Si, dans le champ magnétique, $k\,R\,\vartheta_0$ est grand en comparaison de $\frac{1}{2}\,q^2\,\vartheta_0{}^2$, on peut écrire

$$\vartheta^2 \pm k\,R\,\vartheta - \vartheta_0{}^2 = 0\,,$$

ou

$$\vartheta = \vartheta_0 \mp \tfrac{1}{2}\,k\,R\,,$$

puisque kR doit être petit en comparaison de ϑ_0.

On observera un doublet lorsque la distance des deux composantes est grande par rapport à la largeur des bandes d'absorption. Ecrivons maintenant (19) sous la forme:

$$2\,\varkappa = \frac{q^2\,\vartheta'\,\vartheta_0{}^3}{(S - \frac{1}{2}q^2\,\vartheta^2)^2 + \vartheta'^2\,\vartheta_0{}^2}\,;$$

nous voyons ainsi que, du moment que

$$S - \tfrac{1}{2}\,q^2\,\vartheta^2 = \pm\,\mu\,\vartheta'\,\vartheta_0\,,$$

l'absorption est devenue $1 + \mu^2$ fois plus faible que l'absorption maximale. Nous pouvons donc conclure que la bande d'absorption s'étend jusqu'à des valeurs de ϑ fournies par l'équation précédente, si nous y remplaçons μ par un nombre qui n'est pas trop élevé, p. ex. 5.

Si l'on veut que la distance des composantes soit plus grande que

la largeur de la bande, on trouve aisément que l'on doit avoir $kR > \mu \vartheta'$. Il s'ensuit

$$kR\vartheta_0 > \mu \vartheta' \vartheta_0 ,$$

et comme $q^2 \vartheta_0^2$ est beaucoup plus petit que $\vartheta' \vartheta_0$, nous aurons réellement l'inégalité que nous avons admise entre $kR\vartheta_0$ et $\frac{1}{2} q^2 \vartheta_0^2$.

§ 9. Lorsque la propagation de la lumière s'effectue perpendiculairement aux lignes de force, et que les vecteurs P sont perpendiculaires à ces lignes, ce qui, dans le langage de la théorie électromagnétique de la lumière, veut dire que les vibrations électriques sont perpendiculaires aux lignes de force, M. Voigt détermine la vitesse de propagation ω et l'absorption $\varkappa$ au moyen de ses formules (50) et (51), que j'écris, en négligeant $\varkappa^2$,

$$\omega^2 = \mathrm{v}^2 \left[1 - \frac{\frac{1}{2} q^2 \vartheta^2 S_1}{S_1^2 + \vartheta'^2 \vartheta^2} - \frac{\frac{1}{2} q^2 \vartheta^2 S_2}{S_2^2 + \vartheta'^2 \vartheta^2} \right] \tag{22}$$

et

$$2\omega^2 \varkappa = \tfrac{1}{2} \mathrm{v}^2 q^2 \vartheta' \vartheta^3 \left[\frac{1}{S_1^2 + \vartheta'^2 \vartheta^2} + \frac{1}{S_2^2 + \vartheta'^2 \vartheta^2} \right], \tag{23}$$

en posant

$$\vartheta^2 - kR\vartheta - \vartheta_0^2 = S_1$$

et

$$\vartheta^2 + kR\vartheta - \vartheta_0^2 = S_2 .$$

En se rappelant les hypothèses faites précédemment au sujet de la grandeur des divers termes, on déduit facilement de ces formules l'existence de *deux* bandes d'absorption, répondant aux équations

$$S_1 = 0 \quad \text{et} \quad S_2 = 0.$$

Ce sont là précisément les composantes extérieures du triplet, ainsi qu'on les trouve dans la théorie élémentaire du phénomène de Zeeman.

Dans les hypothèses que nous venons de faire, les deux bandes d'absorption ont chacune une largeur égale à celle de la bande d'absorption, telle qu'elle existe en dehors du champ magnétique et beaucoup plus petite que leur distance mutuelle.

Il est clair que ce phénomène ne pourrait pas exister si, comme le conclut M. Poincaré, la modification dans la propagation de la lumière

n'était que de l'ordre R^2 (R étant l'intensité du champ). En effet, si le maximum d'absorption se manifeste à un endroit du spectre où l'absorption est insensible en dehors du champ magnétique, il faut qu'en cet endroit l'absorption soit modifiée d'une quantité finie.

§ 10. Pour bien voir ce qui en est, nous devons retourner aux équations du mouvement elles-mêmes, d'où se déduisent les formules (22) et (23). Supposons que la force magnétique soit parallèle à l'axe des z ($A = B = 0$, $C = R$), et que la lumière se propage dans le sens de l'axe des x, de sorte que les expressions complexes, dont les grandeurs U, V, W, ξ, η, ζ, etc. constituent les parties réelles, contiennent toutes le facteur

$$e^{-\frac{\varkappa x}{\vartheta \omega} + i \frac{1}{\vartheta}\left(t - \frac{x}{\omega}\right)}.$$

Je crois pouvoir me servir des mêmes lettres U, V, etc. pour représenter ces expressions complexes elles-mêmes, sans donner lieu à une confusion.

Pour que le vecteur P soit perpendiculaire à l'axe des z, nous devons poser $W = 0$, à quoi correspond $Z = 0$. Ensuite (3) donne

$$u = 0, \quad v = 0, \quad w = -\frac{\vartheta}{\omega}(\varkappa + i)H,$$

(1) donne

$$\xi = 0, \quad \eta = -\frac{1}{\omega^2}(\varkappa + i)^2 H, \quad \zeta = 0,$$

et (2) donne

$$\Xi = \varepsilon U, \quad H = -\frac{v^2}{\omega^2}(\varkappa + i)^2 H + \varepsilon V,$$

de sorte que

$$H = \frac{\varepsilon V}{1 + \frac{v^2}{\omega^2}(\varkappa + i)^2}$$

et

$$\eta = -\frac{(\varkappa + i)^2}{\omega^2 + v^2(\varkappa + i)^2}\varepsilon V.$$

Les deux premières équations (4) deviennent ainsi

$$\left(-\frac{1}{\vartheta^2}+d+\frac{if}{\vartheta}\right)U-\frac{igR}{\vartheta}V=0$$

et

$$\left(-\frac{1}{\vartheta^2}+d+\frac{if}{\vartheta}\right)V+\frac{igR}{\vartheta}U-\frac{(\varkappa+i)^2}{\omega^2+\text{v}^2(\varkappa+i)^2}\varepsilon^2 V=0,$$

ou bien, si l'on introduit les grandeurs ϑ_0, ϑ', etc.,

$$(\vartheta^2+i\vartheta\vartheta'-\vartheta_0^{\,2})\,U-ikR\vartheta\,V=0 \qquad (24)$$

$$(\vartheta^2+i\vartheta\vartheta'-\vartheta_0^{\,2})\,V+ikR\vartheta\,U-\frac{(\varkappa+i)^2}{\omega^2+\text{v}^2(\varkappa+i)^2}q^2\vartheta^2\text{v}^2V=0. \qquad (25)$$

Ces équations correspondent aux deux dernières des formules (6) de M. Poincaré, et nous nous conformerions à son raisonnement en disant qu'en vertu de (24) U doit être une petite grandeur de l'ordre R, de sorte que le second terme de (25) devrait être de l'ordre R^2. Or, dès qu'on omet ce terme, toute influence du champ magnétique disparaît de la dernière équation.

Dans ce raisonnement on a oublié que dans (24) le coefficient de U peut devenir du même ordre que celui de V. Nous avons vu en effet que la situation des bandes d'absorption est déterminée par une des équations

$$S_1=0 \quad \text{ou} \quad S_2=0,$$

donc par

$$\vartheta^2-\vartheta_0^{\,2}=\pm\,kR\vartheta.$$

Nous avons d'ailleurs déjà dû admettre que $kR\vartheta$ est beaucoup plus grand que $\vartheta\vartheta'$. Le coefficient de U dans l'équation (24) est donc approximativement $\pm\,kR\vartheta$, de sorte que

$$U=\pm\,i\,V. \qquad (26)$$

Quant à la deuxième équation, on peut y négliger le dernier terme pour les valeurs de ϑ qui correspondent à une absorption maxima. Car, si on néglige $\varkappa^2$, ce terme devient

$$\frac{1-2\,i\varkappa}{(\omega^2-\text{v}^2)+2\,\text{v}^2 i\,\varkappa}\,q^2\vartheta^2\,\text{v}^2\,V. \qquad (27)$$

De (22) et (23) il résulte qu'au milieu d'une des bandes d'absorption $\omega^2-\text{v}^2$ sera beaucoup plus petit que $2\,\text{v}^2\varkappa$. Dans le numérateur, $\varkappa$

est beaucoup plus petit que 1, de sorte que (27) peut être remplacé, pour ce qui regarde l'ordre de grandeur, par

$$\frac{q^2 \vartheta_0{}^2 \mathrm{v}^2 V}{2\,\mathrm{v}^2 i \varkappa} = -\frac{i q^2 \vartheta_0{}^2}{2\varkappa} V.$$

Pour l'absorption maximale on a, en vertu de (23),

$$2\varkappa = \tfrac{1}{2} \frac{q^2 \vartheta_0}{\vartheta'};$$

l'expression précédente devient donc

$$-2 i \vartheta' \vartheta_0 V,$$

ce qui peut être négligé par rapport au terme $kR\vartheta$, tout aussi bien que $i\vartheta\vartheta' V$ dans le premier terme de (25). Du reste, si nous omettons le dernier terme de cette équation, celle-ci nous apprend que

$$V = \mp i U,$$

ce qui est conforme à (26).

Transportée dans la théorie électromagnétique de la lumière, la dernière équation devient

$$\mathrm{M}_x = \pm i \mathrm{M}_y,$$

ce qui veut dire que, conformément à la théorie élémentaire, les électrons décrivent des cercles perpendiculaires aux lignes de force et que le sens du mouvement est différent suivant que la durée de vibration de la lumière incidente correspond à l'une ou l'autre composante extérieure du triplet.

Dans les considérations qui nous ont conduit à ces résultats, nous avons dû admettre que les inégalités

$$q^2 < \frac{\vartheta'}{\vartheta_0} \quad \text{et} \quad kR > \vartheta'$$

ont lieu à un haut degré. Il s'ensuit que kR est beaucoup plus grand que $q^2\vartheta_0$, donc aussi, en vertu de (18), $\frac{g}{\varepsilon^2} R\mathrm{v}^2$ beaucoup plus grand que ϑ_0. Dans le langage de la théorie électromagnétique de la lumière cela veut dire, d'après (14), que

$$\frac{R}{4\pi \mathrm{v}^2 N e} \qquad (28)$$

doit dépasser de beaucoup la période vibratoire ϑ_0. Cette condition sera d'autant mieux réalisée que N, donc aussi la densité du gaz, est plus petit. Il est en effet clair que, si la densité est suffisamment petite, chaque molécule doit devenir indépendante des autres, de sorte que la théorie élémentaire, qui fait entièrement abstraction des actions réciproques des particules, doit donner dans ce cas des résultats exacts.

Il serait difficile de dire à partir de quelle densité l'expression (28) prend une valeur suffisamment grande. C'est pourquoi il était important de montrer que, du moment que l'observation suivant les lignes de force fait voir un bon doublet, les résultats de la théorie élémentaire se confirmeront également dans le cas de l'observation perpendiculaire aux lignes de force.

UN PHÉNOMÈNE SUBJECTIF DANS L'OEIL

PAR

P. ZEEMAN.[1])

Pendant mes recherches sur le phénomène magnéto-optique de KERR[2]), j'ai eu l'occasion d'observer dans le compensateur de Babinet un phénomène dont la cause réside dans l'oeil. Pour l'observer on n'a toutefois pas besoin de l'appareil compliqué au moyen duquel je l'observai pour la première fois. Il n'est notamment pas nécessaire que la lumière soit polarisée; on n'a besoin que d'une fente bien éclairée, de préférence à la lumière du sodium, dans un champ suffisamment obscur.

Si, observant à l'aide d'une lunette, on place l'oeil rapidement devant l'oculaire, ou bien si on laisse passer subitement de la lumière, l'oeil étant déjà convenablement placé, ou même si l'on regarde subitement la fente à l'oeil nu, dans les premiers instants on ne voit pas seulement la fente vivement éclairée, mais encore une ligne lumineuse d'un bleu-violacé. Elle ressemble au contour d'une poire, dont l'axe serait perpendiculaire à la fente en son milieu. Pour l'oeil droit la partie pointue de la ligne, c. à d. la tige de la poire, s'observe à la droite de la fente, le sommet venant quelque peu à la gauche. Avec l'oeil gauche on observe une figure symétrique, et avec les deux yeux on observe les deux figures à la fois. Dans le voisinage de la ligne lumineuse le champ est le plus souvent obscur. Il est bien remarquable que non seulement une lumière jaune mais même toutes les couleurs spectrales font apparaître la ligne

---

[1]) Traduit de *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam*, févr. 1893; *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n°. 5; *Zeitschr. f. Psych. und Phys. d. S.*, Bd. 6.

[2]) Ces *Archives*, (1), 27, 252—302, 1894.

violette. On peut p. ex. observer le phénomène pour chacune des trois raies de l'hydrogène, à l'aide d'un simple spectroscope de DESAGA, en donnant à la fente une largeur convenable. L'observation est aisée pour la raie rouge, mais plus difficile pour les autres. Elle réussit parfaitement avec une lumière jaune ou blanche. On observe même le phénomène, quoique moins distinctement, en étendant autant que possible les deux mains et formant entre elles une fente que l'on dirige vers un bec de gaz, à condition toutefois que le voisinage soit suffisamment obscur.

EXPLICATION DU PHÉNOMÈNE ENTOPTIQUE DÉCOUVERT PAR M. ZEEMAN

PAR

E. G. A. TEN SIETHOFF. [1])

En tâchant d'observer le phénomène subjectif décrit par M. ZEEMAN dans l'article précédent (p. 318), j'ai reconnu que cette observation réussit le mieux en considérant dans l'obscurité une fente pas trop fortement éclairée. (J'avais pratiqué cette fente dans une plaque de carton noir). La ligne courbe, d'un bleu violacé, est surtout belle à la lumière du sodium. A la description qu'en donne M. ZEEMAN je voudrais encore ajouter les détails suivants: Si l'on tient la tête bien droite et que la fente est placée verticalement (j'ai employé une fente de 2 mm. de largeur sur 2 cm. de hauteur, placée à une distance de 37 cm. de l'oeil), on voit partir des deux extrémités de la fente éclairée deux lignes elliptiques violettes, à peu près symétriques par rapport à un axe perpendiculaire à la fente. Si l'on rapproche la fente de l'oeil, la figure limitée par ces lignes devient plus petite, tout en restant semblable à elle-même. On voit alors que ces lignes, indépendantes des extrémités de la fente, partent de deux autres points, symétriques par rapport à l'axe perpendiculaire à la fente. (On arrive d'ailleurs au même résultat en examinant à la distance de 37 cm. une fente plus étendue). Les deux extrémités des lignes elliptiques se rapprochent bien l'une de l'autre, mais, à mon avis, elles ne se rencontrent pas. Au voisinage de la fente elles présentent notamment la plus grande largeur et s'amincissent à mesure qu'elles s'en écartent, tout en diminuant en intensité. De plus, comme il est impossible de fixer le point où les deux lignes lumineuses

[1]) Traduit de *Versl. d. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam* 30 janv. 1897. *Zeitschr. f. Psych. und Phys. d. S.*, Bd. 14.

devraient se rencontrer (nous verrons tantôt que c'est au *punctum caecum*), je crois qu'il ne sera jamais possible d'observer leur intersection. Examinons par exemple le phénomène tel qu'il se présente dans l'oeil droit: la figure en „forme de poire", comme s'exprime M. ZEEMAN (mieux vaudrait peut-être parler d'une figure ovoïde pointue, parce que les lignes délimitent nettement une figure plus ou moins elliptique), s'observe à la droite (du côté de la tempe) de la fente lumineuse. A la gauche de la fente (côté du nez) on voit les deux courbes passer l'une dans l'autre en décrivant à peu près un arc de cercle, qui ne s'écarte que fort peu de la fente. Il n'est pas sans importance de faire remarquer que l'on n'observe pas le phénomène si l'on regarde tout droit par la fente. En observant à l'oeil droit, on doit fixer un point placé environ à 2 ou 3 mm. à la droite du bord de la fente, et un point symétrique en observant à l'oeil gauche. La figure violette apparaît alors subitement. D'après mes observations le champ limité par la ligne lumineuse n'est pas complètement obscur, mais il y règne une teinte d'un gris violet, faible à la vérité. M. ZEEMAN insiste sur ce point que non seulement la lumière jaune, mais toute couleur spectrale produit le phénomène. Dès le commencement j'ai songé à une persistance de l'image rétinienne, parce que, si l'on rend la tête et l'oeil immobiles pendant l'observation et qu'on déplace l'écran avec la fente, la figure reste immobile et devient indépendante de la fente. Ce ne saurait être toutefois une image persistante ordinaire, parce que l'image d'une fente devrait être une ligne droite.

Une autre observation est la suivante: si l'on incline la tête vers la gauche, l'observation se faisant encore par l'oeil droit (et toujours à condition que l'on ne regarde pas directement la fente, mais qu'on laisse tomber sur la *fovea centralis retinae* l'image d'un point à la droite de la fente), on observe encore la même figure ovoïde pointue, d'un gris violacé, bordée de violet plus intense, mais alors l'extrémité pointue est deplacée vers le haut. Si l'on observe avec l'oeil gauche et que l'on incline la tête vers la droite en fixant un point à gauche de la fente, l'extrémité pointue se relève également. Ces deux observations prouvent que le phénomène est une image persistante entoptique, une image fixée dans la rétine. A mon avis il est très probable que la figure est l'image de la projection extérieure de la *macula lutea* et environs, encore dans l'état d'excitation. Plus exactement encore: le phénomène est une image complémentaire, entoptique, produite par l'excitation des éléments sen-

sitifs dans le voisinage de la *macula lutea*; que cette image complémentaire est violette pour tout éclairement s'explique par l'absorption élective de la substance colorante jaune dans le voisinage de la macula, en vertu de laquelle il règne dans ce voisinage une lumière toujours plus ou moins jaune.

Pour justifier cette manière de voir je donnerai les arguments suivants:

1°. Si l'on tient l'écran avec la fente à une distance de 15 cm. p. ex. de l'oeil, on peut marquer en quelque sorte au crayon jusqu'où s'étendent les lignes violettes, et à peu près en quel point elles devraient se couper. Si l'on dessine maintenant sur un morceau de papier blanc deux points ou croix à une distance égale à la section horizontale ou longitudinale de la figure violette, et que l'on fixe maintenant l'un de ces points, en plaçant le papier à 15 cm. de l'oeil, l'autre disparaît. Il suit de là que les images de ces deux points ou croix tombent, l'une sur la *fovea centralis*, l'autre sur le *punctum caecum*.

2°. Dans le phénomène observé par M. Zeeman, les lignes lumineuses sont toujours violettes, que l'on opère avec une lumière jaune, blanche ou autre.

On sait en effet que la *macula lutea* doit son nom à sa couleur jaune. Une lumière blanche doit donc donner une image persistante violette. Qu'une lumière jaune produise le plus bel effet n'est guère étonnant. Que les autres couleurs spectrales, si elles ne sont pas absolument pures, produisent également le phénomène, mais beaucoup plus faiblement, est encore compréhensible. Mais il est plus difficile d'expliquer comment le bleu pur du spectre le fait voir encore. Ainsi donc, bien qu'il soit probable que la *macula lutea*, et en particulier sa couleur jaune, puisse expliquer le phénomène, l'observation décrite sous le n°. 1 prouve que les circonstances sont encore plus compliquées, la *macula lutea* ne s'étendant pas jusqu'au point aveugle. Or, si la *macula lutea* ne peut seule expliquer la figure lumineuse elliptique, bien que toutes deux (*macula lutea* et figure lumineuse) correspondent en forme et situation, même en modifiant la position de la tête, quelle peut alors être la cause du phénomène?

On connaît l'observation de M. Bergmann, d'après laquelle deux faisceaux de fibres nerveuses raccordent en arc de cercle, comme de gros cordons, la papille du nerf optique à la tache jaune, qu'ils embrassent supérieurement et inférieurement. M. Bergmann leur a donné le nom de „Randwülste" (bourrelets marginaux). Leur existence, niée

d'abord par M. BLESSIG, a plus tard été reconnue par d'autres auteurs; M. KRAUSE les a observés dans la rétine d'un décapité, examinée immédiatement après l'exécution.

La couleur jaune de la *macula lutea* est produite par une substance colorante jaune diffuse, qui colore uniformément toutes les couches rétiniennes antérieures aux bâtonnets et aux cônes. Les éléments sensitifs proprement dits en sont dépourvus; elle manque donc aussi dans la *fovea centralis*. Il est maintenant très probable que la substance colorante jaune existe aussi dans le voisinage immédiat de la macula, et qu'elle colore les bourrelets marginaux. Les lignes elliptiques pourraient conséquemment provenir de ces bourrelets et, comme ces éminences doivent diffuser la lumière, il n'est pas étonnant qu'elles soient nettement accusées. Pour provoquer le phénomène lumineux nous avons besoin d'un éclairage periphérique (diffus) assez intense (mais pas trop) de la macula. Nous avons déjà dit que l'on ne doit pas fixer la flamme ou la fente elle-même, mais un point situé vers la droite, resp. vers la gauche. Si alors on place la fente verticalement et que l'on tient la tête droite, l'axe de la figure ovoïde pointue est perpendiculaire à la fente. Si l'on donne maintenant à la fente une position oblique par rapport à la tête, la forme et la position de la figure ne seront guère modifiées, mais il sera d'autant plus difficile d'observer le phénomène que la fente se rapproche davantage de l'horizontalité. Si la fente est placée horizontalement (ou à peu près) il n'est plus possible de voir le phénomène, ce qui s'explique par le fait que la section verticale de la *macula lutea* et de son voisinage (la portion de la rétine bornée par les bourrelets marginaux) est beaucoup plus petite que la section horizontale.

La durée du phénomène est si courte que théoriquement on doit l'observer immédiatement après avoir considéré la fente lumineuse, mais on l'observe pratiquement pendant que l'on regarde cette dernière. Un éclairage central ne donne pas l'image parce qu'il rend l'oeil insensible et que d'ailleurs la *fovea centralis* ne contient pas de pigment jaune. Les circonstances seraient surtout défavorables si l'image de la fente coïncidait avec l'axe longitudinal de la macula et des régions voisines (c. à d. si la fente était horizontale). Afin que la vive lumière d'un éclairage central ne nuise point à l'observation de la figure violette peu intense, nous avons donc besoin d'un éclairage périphérique. Comme la *macula lutea* est située du côté de la tempe par rapport à l'entrée du nerf optique

dans l'oeil et que les bourrelets marginaux s'étendent du côté du nez par rapport à la macula, nous devons faire en sorte que la lumière incidente frappe la rétine du côté de la tempe par rapport à la tache jaune et placer la fente du côté du nez par rapport au point fixé (2 mm du bord). Dans ces conditions le voisinage immédiat de la *macula lutea* reçoit une forte lumière (diffuse) et l'on voit une image violette bien nette. Plus on se rapproche de la papille du nerf optique, plus le phénomène perd de son intensité.

Si l'on éclaire périphériquement la macula de la façon précédemment décrite, on peut encore observer le phénomène, quoique d'une manière peu distincte, en remplaçant la fente par une petite ouverture circulaire.

J'ai essayé enfin d'observer le phénomène en éclairant momentanément la fente par une seule étincelle électrique. J'ai remarqué alors qu'une seule étincelle ne suffit pas pour produire la figure lumineuse; ce n'est qu'après un éclairement assez continu, par une série d'étincelles, que j'ai réussi à la découvrir. La fente doit d'ailleurs être rendue si étroite, qu'elle semble pour ainsi dire entièrement éclairée. J'ai obtenu les étincelles au moyen d'une machine WIMSHURST à quatre plaques tournantes de 52 cm. de diamètre. (Il est possible qu'une seule décharge suffisamment forte suffirait.)

Le phénomène lumineux découvert par M. ZEEMAN est très important au point de vue physiologique, parce qu'il prouve que la sensibilité lumineuse la plus grande est localisée dans des régions déterminées de la rétine; les bâtonnets et les cônes, surtout les cônes, placés derrière la partie des fibres nerveuses et autres couches rétiniennes colorées en jaune, peuvent donc, dans des conditions déterminées, produire une image de cette portion importante de la rétine, ce qui prouve qu'ils constituent les véritables éléments sensitifs.

CONSIDÉRATIONS SUR LA PESANTEUR [1])

PAR

H. A. LORENTZ.

§ 1. Les grands progrès qu'on a faits, pendant les dernières dizaines d'années, dans la connaissance du mécanisme des phénomènes électriques et magnétiques, nous engagent plus que jamais à nous demander si, de même que ces actions, la pesanteur, ou l'attraction universelle, ne peut pas être considérée comme une conséquence de certains changements dans l'état de l'éther. Et d'abord, il importe d'examiner si l'on peut arriver à une explication de la gravitation en se bornant aux conceptions dont on se sert dans la théorie des phénomènes électromagnétiques, c. à d. en admettant seulement que l'éther peut être le siège des deux changements d'état qui existent dans un champ électrique et dans un champ magnétique, et qui satisfont aux équations électromagnétiques bien connues.

Une telle théorie électromagnétique impliquerait que l'éther ne peut agir directement que sur des particules *chargées*, sur des électrons. On serait donc forcé de se représenter chaque particule de la matière pondérable comme constituée par deux électrons, à charges égales mais de signe contraire, — ou contenant du moins deux pareils électrons, — et la pesanteur résulterait des forces agissant sur ces particules chargées. Cette supposition a déjà été faite à diverses reprises et, maintenant que la théorie des électrons a expliqué avec succès tant de phénomènes, elle mérite certainement d'être prise en considération.

Quant aux états électromagnétiques de l'éther, dont l'influence sur les électrons pourrait être considérée comme la cause de la pesanteur, ils doivent, dans tous les cas, être de telle nature qu'ils puissent pénétrer tous les corps pondérables sans être sensiblement affaiblis,

---

[1]) Traduit de *Zittingsversl. Kon. Akad.*, 31 mars 1900.

condition à laquelle satisfont des vibrations électriques de très petite longueur d'onde. On est ainsi amené à chercher quelles forces agiraient sur des électrons si de pareilles vibrations se propageaient dans toutes les directions à travers l'éther.

L'idée n'est pas nouvelle. On se rappelle comment Le Sage a attribué l'attraction universelle à d'innombrables petites particules qui traverseraient l'espace avec grande vitesse, et qui tendraient à rapprocher les corps par leurs chocs contre les particules plus grossières de la matière ordinaire. Abstraction faite des objections que l'on pourrait faire contre une telle théorie, il est clair qu'elle ne cadre guère dans nos conceptions actuelles. Mais une fois qu'on eût démontré que des ondes électriques, des rayons lumineux p. ex., peuvent exercer une pression sur les corps qui en sont frappés, tout aussi bien que des projectiles, on put remplacer les corpuscules de Le Sage par des mouvements vibratoires; et depuis la découverte des rayons de Röntgen l'idée a été exprimée plus d'une fois que l'on pourrait peut-être arriver ainsi à une théorie physique de la gravitation. Ne pourrait-il pas exister dans l'éther des vibrations d'une force de pénétration beaucoup plus grande encore que celle des rayons de Röntgen, et par là capables de produire une force qui, à notre connaissance, est absolument indépendante de toute matière pondérable placée sur la ligne droite qui joint deux particules matérielles?

Avant de passer à d'autres considérations (§ 5), je mettrai en lumière ce qu'on peut déduire de l'hypothèse de pareilles vibrations, et pourquoi elle *ne* conduit *pas* au but que nous nous proposons.

§ 2. Supposons qu'au point P (x, y, z) de l'éther se trouve un électron à charge e, ayant une certaine masse, et qui, après écartement de cette position P, est soumis ou non à une force élastique, proportionnelle au déplacement, qui tend à l'y ramener. S'il y a dans l'éther un „champ vibratoire" dans lequel le déplacement diélectrique est $\mathfrak{d}$ et la force magnétique $\mathfrak{H}$, l'électron sera soumis à une force

$$4\pi V^2 e \mathfrak{d},$$

(V étant la vitesse de la lumière), variable en direction comme $\mathfrak{d}$ et dont les composantes seront

$$X = 4\pi V^2 e \mathfrak{d}_x, \quad Y = 4\pi V^2 e \mathfrak{d}_y, \quad Z = 4\pi V^2 e \mathfrak{d}_z. \qquad (1)$$

Cette force mettra l'électron en vibration, et l'écart (x, y, z) de la situation primitive sera déterminé par des équations différentielles simples.

Pour plus de facilité nous supposerons que l'état de l'éther est simplement périodique, de fréquence n, de sorte que les expressions mathématiques contiendront les facteurs *cos nt* et *sin nt*; dans ces conditions les vibrations forcées de l'électron peuvent être représentées par des expressions de la forme

$$\left.\begin{aligned} x &= ae\mathfrak{d}_x - be\dot{\mathfrak{d}}_x, \\ y &= ae\mathfrak{d}_y - be\dot{\mathfrak{d}}_y, \\ z &= ae\mathfrak{d}_z - be\dot{\mathfrak{d}}_z, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

où a et b sont des constantes. Les termes en $\dot{\mathfrak{d}}_x$, $\dot{\mathfrak{d}}_y$ et $\dot{\mathfrak{d}}_z$ indiquent que la phase des vibrations forcées diffère de celle de la force (X, Y, Z). Ce cas se présente toujours lorsqu'une résistance s'oppose au mouvement; le coefficient b est alors positif. Une pareille résistance résulte déjà de ce que l'électron lui-même émet des vibrations dans l'éther, du moment qu'il est entré en mouvement; en effet, l'état de mouvement que l'électron produit dans l'éther réagit sur la particule elle-même, ce qui a pour conséquence une augmentation de sa masse apparente et une résistance qui s'oppose au mouvement. Nous admettrons d'ailleurs que nous avons déjà tenu compte de cette action en établissant les équations du mouvement et en déterminant les valeurs de a et b; dans ce qui suit nous n'aurons donc plus qu'à considérer la force exercée sur l'électron, indépendamment de l'état qu'il produit lui-même dans l'éther.

Puisque nous avons introduit e comme facteur dans les équations (2), a et b sont indépendants de la charge et le signe de ces coefficients est le même pour des électrons chargés négativement que pour des électrons à charge positive.

Dès que l'électron quitte sa position d'équilibre, de nouvelles forces entrent en jeu. En premier lieu la force $4\pi V^2 e\mathfrak{d}$ sera tant soit peu modifiée, puisqu'à l'endroit où se trouve l'électron le $\mathfrak{d}$ n'est pas le même qu'en P. Nous en tenons compte en nous figurant qu'à la force (1) vienne s'en ajouter une autre dont les composantes sont

$$4\pi V^2 e\left(x\frac{\partial\mathfrak{d}_x}{\partial x} + y\frac{\partial\mathfrak{d}_x}{\partial y} + z\frac{\partial\mathfrak{d}_x}{\partial z}\right), \text{ etc.} \quad (3)$$

En second lieu la particule subit, en vertu de sa vitesse, une force électromagnétique aux composantes

$$e(\dot{y}\,\mathfrak{H}_z - \dot{z}\,\mathfrak{H}_y),\ \text{etc.} \tag{4}$$

Si l'écartement de l'électron est très petit par rapport à la longueur d'onde, ces nouvelles forces sont beaucoup plus petites que les forces (1); elles sont périodiques et de fréquence $2n$, et doivent donc communiquer à l'électron de nouvelles vibrations que nous supposerons si faibles qu'elles peuvent être négligées. Nous ne nous occuperons que de la valeur moyenne des forces (3) et (4) pendant un long espace de temps, ou bien, ce qui revient au même, pendant une période complète $\frac{2\pi}{n}$.

§ 3. On reconnaît immédiatement que cette force moyenne doit être nulle quand l'électron se trouve *seul* dans un champ vibratoire où des ondes se propagent de la même manière et avec la même intensité dans toutes les directions. Il n'en est plus ainsi dès qu'il existe, à quelque distance de P, un second électron Q qui entre en vibration de la même manière que P, et émet donc également des vibrations dans l'éther; il peut alors agir sur P une force, qui sera évidemment dirigée suivant la droite joignant les deux particules. En soumettant cette force au calcul, on obtient une quantité de termes qui dépendent de la distance r de diverses manières. Nous conserverons les termes inversement proportionnels à r et à r^2, et négligerons ceux qui sont inversement proportionnels à des puissances plus élevées; l'influence de ces derniers termes, comparée à celle des premiers, sera en effet de l'ordre $\frac{\lambda}{r}$, si λ est la longueur d'onde, que nous supposerons très petite par rapport à r. Nous laisserons également de côté tous les termes qui contiennent un facteur comme $\cos 2\pi k\frac{r}{\lambda}$ ou $\sin 2\pi k\frac{r}{\lambda}$ (k étant un nombre entier); ces termes changent en effet de signe pour des variations très petites de r et disparaissent donc de la force résultante si nous considérons, non plus *deux* particules P et Q, mais des systèmes de particules dont les dimensions contiennent un grand nombre de fois la longueur d'onde λ.

De ce que nous venons de dire nous pouvons maintenant déduire en premier lieu que, en appliquant les formules précédentes à l'électron

P, nous pouvons prendre pour $\mathfrak{d}$ et $\mathfrak{H}$ les valeurs qu'auraient ces vecteurs si la particule Q existait seule; ces valeurs peuvent d'ailleurs être scindées en deux parties: les valeurs $\mathfrak{d}_1$ et $\mathfrak{H}_1$ qu'auraient ces grandeurs en l'absence de Q, et les valeurs $\mathfrak{d}_2$ et $\mathfrak{H}_2$ produites par Q même.

Prenons Q comme origine, QP comme axe des x, et prenons d'abord pour x, y, z les termes de (2) avec le coefficient a.

La force agissant sur P dans la direction de l'axe des x est alors donnée par

$$4\pi V^2 e^2 a\left(\mathfrak{d}_x \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial x} + \mathfrak{d}_y \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y} + \mathfrak{d}_z \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z}\right) + e^2 a(\dot{\mathfrak{d}}_y \mathfrak{H}_z - \dot{\mathfrak{d}}_z \mathfrak{H}_y). \quad (5)$$

Puisque nous nous bornons à des valeurs moyennes pour une période complète, nous pouvons remplacer le dernier terme par

$$-e^2 a(\mathfrak{d}_y \dot{\mathfrak{H}}_z - \mathfrak{d}_z \dot{\mathfrak{H}}_y),$$

et, si l'on remplace ici $\dot{\mathfrak{H}}_y$ et $\dot{\mathfrak{H}}_z$ par

$$4\pi V^2\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z}\right) \quad \text{et} \quad 4\pi V^2\left(\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial x}\right),$$

(5) devient

$$2\pi V^2 e^2 a \frac{\partial(\mathfrak{d}^2)}{\partial x}, \quad (6)$$

où $\mathfrak{d}$ exprime maintenant la grandeur du déplacement diélectrique.

Si l'on prend pour $\mathfrak{d}$ la valeur $\mathfrak{d}_1$, cette expression est évidemment égale à 0.

Quant à $\mathfrak{d}_2$, nous remarquerons que le déplacement diélectrique produit par Q sur la ligne QP est périodique en chaque point. En des points éloignés l'amplitude est $\frac{c}{r}$, où c est indépendant de r. La moyenne des valeurs de $\mathfrak{d}^2$, pour une période complète, est alors $\frac{1}{2}\frac{c^2}{r^2}$, expression qui, différentiée par rapport à x ou par rapport à r, donne r^3 au dénominateur.

Les termes dans (6) qui dépendent de la partie

$$2(\mathfrak{d}_{1x}\mathfrak{d}_{2x} + \mathfrak{d}_{1y}\mathfrak{d}_{2y} + \mathfrak{d}_{1z}\mathfrak{d}_{2z})$$

de $\mathfrak{d}^2$, c. à d. de la combinaison de $\mathfrak{d}_1$ et $\mathfrak{d}_2$, peuvent également être négligés. En effet, si nous ne voulons pas que dans ces termes entrent des facteurs comme $\cos 2\pi k \frac{r}{\lambda}$ ou $\sin 2\pi k \frac{r}{\lambda}$, il faut qu'entre $\mathfrak{d}_1$ et $\mathfrak{d}_2$ il n'y ait pas de différence de phase, ou bien que, si elle existe, elle soit indépendante de r. Or cela n'est possible que si l'on combine un système d'ondes se propageant suivant QP avec les vibrations émises vers P par l'électron Q, en vertu du mouvement que ce dernier reçoit de ce même système d'ondes. Les deux vecteurs $\mathfrak{d}_1$ et $\mathfrak{d}_2$ ont alors la même direction, perpendiculaire à l'axe des x; si nous prenons cette direction comme axe des y, ces vecteurs prennent la forme

$$\mathfrak{d}_{1y} = q \cos n\left(t - \frac{x}{V} + \varepsilon_1\right)$$

et

$$\mathfrak{d}_{2y} = \frac{c}{r} \cos n\left(t - \frac{x}{V} + \varepsilon_2\right).$$

La valeur moyenne de $\mathfrak{d}_{1y}\, \mathfrak{d}_{2y}$ pour une période entière est

$$\frac{1}{2} \frac{qc}{r} \cos n\, (\varepsilon_1 - \varepsilon_2),$$

et cette expression, différentiée par rapport à x, donne une valeur inversement proportionnelle à r^2. Nous devrions donc conserver cette valeur, mais nous remarquerons qu'elle n'est obtenue que pour une très petite partie de tous les systèmes d'ondes qui se propagent dans l'éther; c'est en vertu de la faible énergie de cette partie que le résultat peut être négligé.

§ 4. Nous n'avons donc à nous occuper que des termes de (2) qui contiennent le coefficient b. Nous obtenons ainsi les forces:

$$-4\pi V^2 e^2 b \left(\dot{\mathfrak{d}}_x \frac{\partial \dot{\mathfrak{d}}_x}{\partial x} + \dot{\mathfrak{d}}_y \frac{\partial \dot{\mathfrak{d}}_x}{\partial y} + \dot{\mathfrak{d}}_z \frac{\partial \dot{\mathfrak{d}}_x}{\partial z}\right) \qquad (7)$$

et

$$-e^2 b (\ddot{\mathfrak{d}}_y \mathfrak{H}_z - \ddot{\mathfrak{d}}_z \mathfrak{H}_y). \qquad (8)$$

Nous savons déjà que si Q n'existait pas, la résultante de ces forces

serait nulle; la deuxième force serait alors également nulle. Nous pouvons en effet écrire pour cette dernière:

$$n^2 e^2 b (\mathfrak{d}_y \mathfrak{H}_z - \mathfrak{d}_z \mathfrak{H}_y), \qquad (9)$$

ce qui, d'après le théorème de POYNTING, est égal à $\frac{n^2 e^2 b}{V^2} S_x$, si S_x est le courant d'énergie dans le sens de l'axe des x; or cette quantité doit disparaître puisque, en l'absence de Q, un élément de surface perpendiculaire à l'axe des x est traversé par tout autant d'énergie dans un sens que dans l'autre.

Nous arrivons ainsi à cette conclusion que la force (7) est nulle, pour autant qu'elle dépend de l'état ($\mathfrak{d}_1$), et il résulte de là que la force (7) toute entière doit disparaître; on peut en effet faire voir que la partie de (7) qui résulte de la combinaison des états ($\mathfrak{d}_1$) et ($\mathfrak{d}_2$) doit être nulle, aussi bien que celle qui dépend uniquement des vibrations de Q. Pour la première partie cela résulte de considérations analogues à celles qui ont été communiquées à la fin du § précédent. Pour la seconde on le démontre comme suit.

Les vibrations produites par Q en un point quelconque A du milieu ambiant sont de la forme

$$\frac{1}{r} \vartheta \cos n \left(t - \frac{r}{V}\right),$$

où ϑ dépend de la direction de la droite QA, et où r représente la longueur de cette droite. Pour ne pas obtenir, par différentiation d'une telle expression par rapport aux coordonnées, le carré de r dans le dénominateur — ce qui est nécessaire pour que (7) ne contienne pas des puissances supérieures à la deuxième — il faut considérer $\frac{1}{r}$ et ϑ comme des constantes. Les facteurs ϑ sont d'ailleurs tels que les vibrations s'exécutent perpendiculairement à la droite QA.

Si A coïncide maintenant avec P, donc QA avec l'axe des x, le facteur ϑ est nul dans l'expression de la valeur de $\mathfrak{d}_x$ produite par Q, et comme ce facteur ne doit pas être différentié avec les autres, chaque terme de (7) disparaît.

Nous n'avons donc à nous occuper que des expressions (8) ou (9).

Supposons que $\mathfrak{d}$ et $\mathfrak{H}$ s'y rapportent à tout l'état de mouvement existant en présence de Q; nous pouvons alors mettre à leur place:

$$\frac{n^2 e^2 b}{V^2} S_x,$$

à condition que S_x représente le courant d'énergie qui existe en ce cas.

D'après les suppositions que nous avons faites, le courant d'énergie est évidemment symétrique autour de Q; par conséquent, si E est la quantité d'énergie qui sort d'une sphère décrite autour du centre Q avec un rayon r, on aura

$$S_x = \frac{E}{4\pi r^2},$$

et le point Q agira sur P avec une force

$$K = \frac{n^2 e^2 b E}{4\pi V^2 r^2}$$

dans la direction de l'axe des x, c'est à dire dans le prolongement de QP.

Puisque dans l'espace autour de Q l'état est stationnaire, il faut que la même quantité d'énergie traverse toute sphère décrite autour de cet électron comme centre. Il faut donc que E soit indépendant de r, c. à d. que la force que nous venons de trouver soit inversement proportionnelle à r^2.

Si l'électron Q vibrait sans rencontrer de résistance, le flux total d'énergie traversant une des sphères que nous venons de décrire serait nul, et l'on aurait aussi $K = 0$. Mais si, outre la résistance provenant du rayonnement, il y a encore une autre résistance qui s'oppose au mouvement, les vibrations de la particule seront accompagnées de la dissipation d'une certaine quantité d'énergie électromagnétique, et une quantité égale devra être introduite à travers la surface de la sphère. E est alors négatif et, comme b est positif, on conclut à une attraction. Cette attraction serait indépendante du signe des charges de P et de Q.

Cependant le fait, que cette attraction n'existerait que pour autant qu'il se perde continuellement de l'énergie électromagnétique, suffit pour la faire rejeter comme explication de la pesanteur. Il y a du reste d'autres difficultés encore. Je me contenterai de faire remarquer que, si nous devions voir la cause de la gravitation dans des vibrations qui se propagent avec la vitesse de la lumière, cette force devrait être mo-

difiée par le *mouvement* des astres à un degré beaucoup plus considérable que les observations astronomiques ne nous permettent de supposer.

§ 5. Mais, bien que nous soyons ainsi convaincus que des changements d'états dans l'éther, de la nature de ceux que l'on admet dans la théorie de l'électricité, ne suffisent pas pour rendre compte de la pesanteur, nous pouvons cependant essayer de former une théorie de la pesanteur qui se rapproche autant que possible des théories électromagnétiques. Dans cet essai nous nous inspirerons d'une idée avancée depuis longtemps déjà par Mossotti et reprise plus tard par Wilhelm Weber et Zöllner.

D'après Mossotti, chaque particule de la matière pondérable se compose de deux particules à charges électriques de signe contraire. Entre deux particules pondérables il y a donc quatre forces, dont deux attractives entre les charges de signes contraires et deux répulsives entre les charges de même signe. Mossotti admet maintenant que les attractions sont un peu plus grandes que les répulsions et que cette différence constitue la gravitation; on reconnaît aisément qu'une pareille différence peut exister, même quand les actions *électriques*, dans le sens ordinaire du mot, des particules combinées ont complètement disparu.

Pour pouvoir conserver cette théorie,il est nécessaire de lui donner une forme qui soit en harmonie avec la forme actuelle de la théorie de l'électricité, c. à d. que nous devons supposer que les électrons positifs et négatifs produisent dans l'éther certains changements d'état dont les quatre forces de Mossotti seront les conséquences.

On admet dans la théorie de l'électricité qu'autour d'un électron en repos, qu'il soit chargé positivement ou négativement, il y a un déplacement diélectrique; dans le cas d'une charge négative ce déplacement est dirigé vers l'électron et, dans le cas d'une charge positive, il a la direction opposée; ces deux déplacements sont toutefois de même nature, de sorte que, quand ils existent simultanément et dans des directions opposées, ils s'anéantissent complètement.

Il est clair que nous devons abandonner cette conception. En effet, si les changements d'état dans l'éther environnant des électrons positifs et négatifs étaient déterminés par des grandeurs vectorielles de même nature, c. à d. si, dans le cas où un électron positif serait combiné à un électron négatif, les phénomènes dans l'espace environnant dépendaient

du vecteur résultant, les actions *électriques* ne pourraient faire défaut que si ce vecteur résultant était nul, mais il n'existerait alors d'action d'aucune sorte; une gravitation, c. à d. une force sans champ électrique, serait donc également impossible.

C'est pourquoi nous allons imaginer autre chose. De même que Mossotti voit entre les charges électriques positives et négatives une différence plus forte que ne l'expriment les signes + et — (leurs actions ne peuvent en effet jamais se contrebalancer complètement), nous admettrons que les changements d'état qu'elles produisent dans l'éther ne sont pas absolument de même nature, de sorte que, dans le cas où ces deux changements sont représentés par deux vecteurs opposés, ces deux vecteurs ne se détruisent pas complètement l'un l'autre.

Si nous attribuons aux deux changements d'état une existence indépendante, nous pouvons admettre qu'ils exercent tous les deux une action sur chaque électron, mais que l'un des deux états a une influence prépondérante sur un électron positif et l'autre une influence prépondérante sur un électron négatif. Cette supposition nous conduit aux conséquences que Mossotti a tirées de son hypothèse de l'inégalité des forces attractives et répulsives.

§ 6. Nous admettrons que chacun de ces changements d'état se propage, indépendamment de l'autre, avec la vitesse de la lumière, ainsi qu'on l'apprend dans la théorie du champ électromagnétique. Les équations qui déterminent cette propagation prennent la forme la plus simple si l'on introduit *deux* vecteurs, le déplacement diélectrique $\mathfrak{d}$ et la force magnétique $\mathfrak{H}$, qui déterminent ensemble le changement d'état. Nous allons maintenant é ablir *deux* systèmes d'équations, l'un pour le champ produit par les électrons positifs, l'autre pour le champ produit par les électrons négatifs; dans le premier système nous représenterons les vecteurs par $\mathfrak{d}$ et $\mathfrak{H}$ et dans le second par $\mathfrak{d}'$ et $\mathfrak{H}'$. L'hypothèse que $\mathfrak{d}$ et $\mathfrak{d}'$ sont de nature différente implique qu'il en soit de même pour $\mathfrak{H}$ et $\mathfrak{H}'$.

Je donnerai aux équations la forme dont je me suis servi dans des travaux précédents [1]), et qui est basée sur l'hypothèse que les électrons

[1]) Lorentz. La théorie électromagnétique de Maxwell et son application aux corps mouvants, *Arch. Néerl.*, (1), 25, 363; Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern.



sont perméables pour l'éther et que ce dernier reste en repos quand les électrons se déplacent. Pour plus de généralité nous supposerons immédiatement que les électrons soient en mouvement.

Nous nous figurerons les charges positives ainsi que les charges négatives comme distribuées dans les électrons avec une densité finie. Nous supposerons que les unités, dans lesquelles ces densités sont exprimées, soient choisies de telle façon que dans une particule pondérable, qui n'exerce pas d'actions *électriques*, la quantité de la charge positive totale soit la même que celle de la charge négative.

La densité de la charge positive, nous la nommerons ρ, et celle de la charge négative ρ'; ρ est un nombre positif et ρ' un nombre négatif.

La vitesse de déplacement sera représentée par $\mathfrak{v}$ pour un électron positif et par $\mathfrak{v}'$ pour un électron négatif.

Le changement d'état ($\mathfrak{d}$, $\mathfrak{H}$) produit par les électrons positifs est déterminé par les équations [1])

$$\left.\begin{aligned} Div\,\mathfrak{d} &= \rho \\ Div\,\mathfrak{H} &= 0 \\ Rot\,\mathfrak{H} &= 4\pi\rho\mathfrak{v} + 4\pi\dot{\mathfrak{d}} \\ 4\pi V^2\,Rot\,\mathfrak{d} &= -\dot{\mathfrak{H}}\,; \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

de même le changement d'état produit par les électrons négatifs est déterminé par

$$\left.\begin{aligned} Div\,\mathfrak{d}' &= \rho' \\ Div\,\mathfrak{H}' &= 0 \\ Rot\,\mathfrak{H}' &= 4\pi\rho'\mathfrak{v}' + 4\pi\dot{\mathfrak{d}}' \\ 4\pi V^2\,Rot\,\mathfrak{d}' &= -\dot{\mathfrak{H}}'. \end{aligned}\right\} \qquad (II)$$

Dans la théorie de l'électricité, la force à laquelle une particule chargée est soumise est, par unité de charge,

$$4\pi V^2\mathfrak{d} + [\mathfrak{v}\,.\,\mathfrak{H}],$$

$\mathfrak{v}$ étant la vitesse de la particule [2]).

---

[1]) $Div\,\mathfrak{d} = \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial z}$,

Rot $\mathfrak{d}$ est un vecteur dont les composantes sont $\frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial z}$, etc.

[2]) $[\mathfrak{v}\,.\,\mathfrak{H}]$ est le produit-vecteur de $\mathfrak{v}$ et $\mathfrak{H}$.

Supposons maintenant qu'une particule positive, dont la charge est e, subit, en vertu du changement d'état $(\mathfrak{d}, \mathfrak{H})$, une force

$$k_1 = \alpha \left\{ 4\pi V^2 \mathfrak{d} + [\mathfrak{v}.\mathfrak{H}] \right\} e \tag{10}$$

et en vertu du changement d'état $(\mathfrak{d}', \mathfrak{H}')$ une force

$$k_2 = \beta \left\{ 4\pi V^2 \mathfrak{d}' + [\mathfrak{v}.\mathfrak{H}'] \right\} e \tag{11}$$

où α et β sont deux constantes différentes.

Nous posons de même

$$k_3 = \beta \left\{ 4\pi V^2 \mathfrak{d} + [\mathfrak{v}'.\mathfrak{H}] \right\} e' \tag{12}$$

et

$$k_4 = \alpha \left\{ 4\pi V^2 \mathfrak{d}' + [\mathfrak{v}'.\mathfrak{H}'] \right\} e' \tag{13}$$

pour les deux forces que les deux états exercent sur une particule négative.

On voit que les formules expriment que $(\mathfrak{d}, \mathfrak{H})$ agit sur e de la même manière que $(\mathfrak{d}', \mathfrak{H}')$ sur e', et inversement.

§ 7. Supposons que le système dont on veut étudier l'action se compose d'électrons positifs et négatifs accouplés, dont chacun accompagne dans ses mouvements celui auquel il est combiné. Pour simplifier les développements mathématiques nous nous figurerons que les charges positives et négatives *s'entrepénètrent* de telle sorte qu'on ait partout $\rho' = -\rho$. Puisque nous admettons aussi $\mathfrak{v}' = \mathfrak{v}$, les équations (I) et (II) donnent:

$$\mathfrak{d}' = -\mathfrak{d} \quad \text{et} \quad \mathfrak{H}' = -\mathfrak{H}.$$

Plaçons dans le champ ainsi obtenu deux charges égales et de signe contraire, e et $e' = -e$, qui se meuvent avec la même vitesse $\mathfrak{v}$. Les équations (10)—(13) donnent

$$k_2 = -\frac{\beta}{\alpha} k_1, \quad k_3 = -\frac{\beta}{\alpha} k_1, \quad k_4 = k_1.$$

La particule positive est soumise à une force

$$k_1 + k_2 = k_1 \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right)$$

et la particule négative à une force

$$k_3 + k_4 = k_1 \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right).$$

Puisque, d'après ces formules, deux particules chargées, l'une positive et l'autre négative, sont soumises à des forces égales et de même sens, *il n'y a pas de champ électrique*. Cependant, il y a une force résultante:

$$2\,k_1 \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right),$$

qui agit sur le système des deux particules.

Nous admettrons que β est un peu plus grand que α, de sorte que $2\left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right)$ prend une certaine valeur négative $-\varepsilon$. Notre résultat peut alors être énoncé comme suit:

Pour trouver la force résultante qui s'exerce entre deux particules matérielles pondérables, on doit se figurer pour un moment que toutes les charges négatives aient été enlevées. Les charges positives restantes exercent alors certaines forces les unes sur les autres. Si l'on change ces forces de sens et qu'on les multiplie par le facteur ε, on obtient la gravitation.

Il va de soi que la théorie précédente a été établie de telle sorte que pour des masses en repos on retrouve la loi de NEWTON. Du reste, elle peut être affranchie de l'hypothèse que toute matière pondérable consiste en des électrons positifs et négatifs. Il suffit d'admettre que le changement d'état qui produit la pesanteur se propage à travers l'éther, d'une manière analogue à la propagation qui a lieu dans un champ électromagnétique. Au lieu de concevoir deux systèmes de vecteurs ($\mathfrak{d}$, $\mathfrak{H}$) et ($\mathfrak{d}'$, $\mathfrak{H}'$) qui sont tous deux en jeu aussi bien dans les actions électromagnétiques que dans le phénomène de la pesanteur, on peut introduire un seul système pour les premières actions et un deuxième pour la pesanteur. On peut supposer que dans le champ de la pesanteur il y ait deux vecteurs $\mathfrak{d}$ et $\mathfrak{H}$ déterminés par les équations (I), ρ étant la densité de la matière pondérable, et que la force par unité de masse soit donnée par

$$-\eta \left\{ 4\pi V^2 \mathfrak{d} + [\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{H}] \right\},$$

η étant un certain coefficient positif.

§ 8. Dans toute théorie de la gravitation il importe d'examiner quelle est l'influence du mouvement des corps célestes sur leur action mutuelle. La réponse à cette question peut être déduite des équations précédentes; le problème est d'ailleurs en tous points analogue au problème correspondant relatif aux actions électromagnétiques entre particules chargées [1]).

Je me bornerai à considérer le cas où un corps A se meut autour d'un autre M, qui se déplace avec une vitesse constante p. J'appellerai r la longueur de la ligne MA, prise dans la direction de M vers A; x, y, z les coordonnées relatives de A par rapport à M; w la vitesse dans le mouvement relatif, ϑ l'angle qu'elle forme avec p, et enfin p_r la composante de la vitesse p dans la direction de r.

Je trouve qu'en dehors de l'attraction

$$\frac{k}{r^2}, \tag{14}$$

qui existerait seule si les deux corps étaient en repos, le corps A est soumis aux forces suivantes:

1°. Une force dans la direction de r:

$$k \cdot \frac{p^2}{2V^2} \cdot \frac{1}{r^2} \tag{15}$$

2°. Une force dont les composantes sont

$$-\frac{k}{2V^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p_r^2}{r}\right),\quad -\frac{k}{2V^2}\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{p_r^2}{r}\right),\quad -\frac{k}{2V^2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{p_r^2}{r}\right) \tag{16}$$

3°. Une force

$$-\frac{k}{V^2}p \cdot \frac{1}{r^2}\frac{dr}{dt} \tag{17}$$

dans la direction de p.

4°. Une force de la grandeur

$$\frac{k}{V^2}\frac{1}{r^2}\,p\,w\cos\vartheta \tag{18}$$

dans la direction de r.

[1]) Voir le second des deux travaux cités.

Les forces (15) et (16) ne dépendent que de la vitesse commune p, les forces (17) et (18) de cette dernière et de la vitesse relative w.

Il mérite d'être remarqué que les forces qui viennent s'ajouter à (14) sont toutes du second ordre par rapport aux quantités très petites

$$\frac{p}{V} \quad \text{et} \quad \frac{w}{V}.$$

A ce point de vue, la loi exprimée par les formules précédentes présente quelque analogie avec les lois de WEBER, RIEMANN et CLAUSIUS, qu'on a quelquefois appliquées aux mouvements des planètes. De même que la loi de CLAUSIUS, nos formules contiennent des vitesses absolues (c'est à dire des vitesses par rapport à l'éther).

Si l'on veut admettre pour la pesanteur une loi analogue à celle qui régit les forces électriques, la loi exprimée par les formules (15)—(18) est sans doute plus plausible que les trois lois que je viens de mentionner.

§ 9. Les forces (15)—(18) produisent de petites perturbations dans les éléments d'une orbite planétaire; si nous voulons étudier ces phénomènes, nous devons entendre par p la vitesse avec laquelle le système solaire se déplace dans l'espace. J'ai fait usage des formules communiquées par TISSERAND dans sa Mécanique céleste pour calculer les perturbations *séculaires*.

Soient a le demi-grand axe,

e l'excentricité,

Φ l'inclinaison sur l'écliptique,

θ la longitude du nœud ascendant,

$\tilde{\omega}$ la longitude du périhélie,

$\varkappa'$ l'anomalie moyenne à l'instant $t = 0$, comprise en ce sens que, si n est le moyen mouvement déterminé par a, l'anomalie moyenne à l'instant t est donnée par

$$\varkappa' + \int_0^t n\,dt.$$

Soient en outre λ, μ, ν les cosinus des angles que la vitesse p forme 1°. avec le rayon vecteur vers le périhélie, 2°. avec un rayon vecteur que l'on

obtient en faisant tourner le premier de 90° dans la direction du mouvement de la planète, 3°. avec la normale sur le plan de l'orbite, dirigée du côté où le mouvement de la planète s'observe dans un sens contraire à celui des aiguilles d'une montre.

Soient encore $\omega = \tilde{\omega} - \theta$, $\frac{V}{p} = \delta$ et $\frac{n\,a}{V} = \delta'$ ($n\,a$ est la vitesse dans une orbite circulaire de rayon a).

Pour les changements des éléments *pendant une révolution* je trouve

$$\Delta a = 0$$

$$\Delta e = 2\pi \sqrt{(1-e^2)} \left\{ \lambda\mu\delta^2 \frac{(2-e^2)-2\sqrt{(1-e^2)}}{e^3} - \lambda\delta\delta' \frac{1-\sqrt{(1-e^2)}}{e^2} \right\}$$

$$\Delta \Phi = \frac{2\pi}{\sqrt{(1-e^2)}}\,\nu \left\{ [-\lambda\delta^2 \cos\omega + \delta(e\delta'-\mu\delta)\sin\omega] \frac{1-\sqrt{(1-e^2)}}{e^2} + \right.$$
$$\left. + \mu\delta^2 \sin\omega \right\}$$

$$\Delta \theta = -\frac{2\pi}{\sqrt{(1-e^2)}\sin\Phi}\,\nu \left\{ [\lambda\delta^2 \sin\omega + \delta(e\delta'-\mu\delta)\cos\omega] \frac{1-\sqrt{(1-e^2)}}{e^2} + \right.$$
$$\left. + \mu\delta^2 \cos\omega \right\}$$

$$\Delta \tilde{\omega} = \pi(\mu^2-\lambda^2)\delta^2 \frac{(2-e^2)-2\sqrt{(1-e^2)}}{e^4} + 2\pi\mu\delta\delta' \frac{\sqrt{(1-e^2)}-1}{e^3} -$$
$$- \frac{2\pi\, tg\, \frac{1}{2}\Phi}{\sqrt{(1-e^2)}}\,\nu \left\{ [\lambda\delta^2 \sin\omega + \delta(e\delta'-\mu\delta)\cos\omega] \frac{1-\sqrt{(1-e^2)}}{e^2} + \right.$$
$$\left. + \mu\delta^2 \cos\omega \right\}$$

$$\Delta \varkappa' = \pi(\lambda^2-\mu^2)\delta^2 \frac{(2+e^2)\sqrt{(1-e^2)}-2}{e^4} - 2\pi\delta^2 - 2\pi\mu^2\delta^2 -$$
$$- 2\pi\mu\delta\delta' \frac{(1-e^2)-\sqrt{(1-e^2)}}{e^3}$$

§ 10. J'ai effectué le calcul pour la planète Mercure, en prenant pour l'ascension droite et la déclinaison de l'apex du mouvement solaire les valeurs 276° et + 34°. Les résultats sont

$$\Delta a = 0$$

$$\Delta e = 0{,}018\,\delta^2 + 1{,}38\,\delta\delta'$$
$$\Delta \Phi = 0{,}95\,\delta^2 + 0{,}28\,\delta\delta'$$
$$\Delta \theta = 7{,}60\,\delta^2 - 4{,}26\,\delta\delta'$$
$$\Delta \tilde{\omega} = -0{,}09\,\delta^2 + 1{,}95\,\delta\delta'$$
$$\Delta \varkappa' = -6{,}82\,\delta^2 - 1{,}93\,\delta\delta'$$

Or, $\delta' = 1{,}6 \times 10^{-4}$ et si l'on pose $\delta = 5{,}3 \times 10^{-5}$ on trouve

$$\Delta e = 117 \times 10^{-10}, \quad \Delta \Phi = 51 \times 10^{-10},$$
$$\Delta \theta = -137 \times 10^{-10}, \quad \Delta \tilde{\omega} = 162 \times 10^{-10}, \quad \Delta \varkappa' = -355 \times 10^{-10}.$$

Pour trouver les variations au bout d'un siècle on doit multiplier ces nombres par 415 et pour exprimer de plus en secondes les variations de Φ, θ, $\tilde{\omega}$ et $\varkappa'$ on doit encore multiplier par $2{,}06 \times 10^5$. On arrive ainsi pour Φ, θ, $\tilde{\omega}$ et $\varkappa'$ à une variation de quelques secondes seulement, et à un accroissement de 0,000005 pour e.

Nous pouvons conclure de là que la modification que nous venons d'apporter à la loi de Newton ne suffit pas pour rendre compte du mouvement du périhélie de Mercure, ce qui réussit jusqu'à un certain point au moyen de la loi de Weber; cependant, si nous n'exigeons pas que ce mouvement doive être expliqué par une modification de la loi de Newton, les formules que nous venons d'établir sont parfaitement admissibles. De nouvelles recherches devront nous apprendre si les termes que nous avons ajoutés à l'expression ordinaire pour la gravitation peuvent avoir une influence notable chez d'autres corps célestes; mais cela n'est guère probable.

Du reste, je suis loin de vouloir attacher grande importance à la forme particulière que je viens de donner à ces termes. Ce que j'ai voulu faire voir, c'est que la pesanteur peut être attribuée à des actions qui ne se propagent pas avec une vitesse plus grande que celle de la lumière. On sait que Laplace s'est déjà occupé de cette question de la vitesse de propagation de l'attraction universelle, et qu'après lui plusieurs astronomes ont également examiné ce qui doit arriver quand l'influence émanant d'un corps céleste A met un certain temps à atteindre un deuxième corps B. Supposons que A se déplace avec la vitesse p, et représentons par V la vitesse de propagation. Il est facile de déterminer la position A_1, dans laquelle A se trouvait au moment où il émettait quelque chose qui, se propageant avec la vitesse V, atteint B au temps t, position qui doit être distinguée de celle que le corps A occupe à cet instant t. Si l'on suppose maintenant que l'action de A est la même que si ce corps était resté en A_1, on arrive à une influence de l'ordre $\frac{p}{V}$ sur les mouvements astronomiques; ensuite, si l'on attribue à V la valeur de la vitesse de propagation de la lumière, on trouve que cette

influence est bien plus grande que les observations ne nous permettent d'admettre. Pour que, selon cette manière de voir, les termes en $\frac{p}{V}$ ne deviennent pas trop grands, il faut admettre que V soit égal à quelques millions de fois la vitesse de la lumière.

Les développements qui précèdent prouvent que l'on peut échapper à cette conclusion. Bien que des changements d'état dans l'éther, satisfaisant à des équations de la forme (I), se propagent avec la vitesse V, les résultats ne contiennent cependant pas des termes du premier ordre, c. à d. en $\frac{p}{V}$ ou $\frac{w}{V}$, mais seulement des termes en $\frac{p^2}{V^2}$ et $\frac{pw}{V^2}$. Cela provient de la façon particulière dont la matière en mouvement modifie l'état de l'éther; en effet, dans le cas que nous venons de considérer, l'état de l'éther n'est pas le même que si le corps agissant était resté en A_1.

SYSTÈMES TERNAIRES

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

LE PRINCIPE DE CONTINUITÉ CHEZ UN SYSTÈME TERNAIRE.

Pour un système binaire les phénomènes d'équilibre relatifs à une température déterminée peuvent être représentés géométriquement à l'aide d'une surface, avec le volume et la composition comme abscisses et l'énergie libre comme ordonnées. Dans la seconde partie de ma Continuité j'ai traité la forme d'une pareille surface $\psi = f(x, v)$, et j'ai montré les conséquences auxquelles conduisent ses propriétés.

Pour déterminer la composition d'un système ternaire on a besoin de deux grandeurs x et y; on a donc pour un système ternaire

$$\psi = f(x, y, v),$$

et de cette équation une représentation géométrique est impossible. Bien qu'une telle représentation ne soit pas nécessaire pour la déduction des conditions d'équilibre, le procédé graphique appliqué à un mélange binaire a cependant présenté tant d'avantages que nous essayerons de l'appliquer à des cas plus compliqués encore.

Pour un mélange ternaire, un moyen nous est offert par les propriétés de la fonction ζ; d'après M. GIBBS nous avons notamment cette règle d'équilibre que la matière se groupe, à température et sous pression données, de telle manière que la valeur de ζ devient aussi petite que possible. Or, pour des valeurs données de T et p, la valeur de ζ ne dépend plus que de x et y, et dans ces conditions on peut de nouveau recourir à une représentation géométrique.

Imaginons un système ternaire composé de $1 - x - y$ molécules de la première substance, x molécules de la deuxième et y molécules de la

troisième, le tout formant une phase homogène; on trouve alors pour ζ une expression que j'ai déjà donnée antérieurement [1]), savoir

$$\zeta = MRT\left\{(1-x-y)\log(1-x-y) + x\log x + y\log y\right\} +$$

$$+ \left\{pv - MRT\log(v-b_{xy}) - \frac{a_{xy}}{v}\right\} + Ax + By + C$$

De cette équation v doit être éliminé à l'aide de l'équation d'état, de façon qu'elle ne contienne plus que les seules variables p, T, x et y. J'ai déjà fait voir [2]) qu'en général cette surface ζ se compose de trois nappes, que l'on pourrait distinguer sous les noms de nappe liquide, nappe vapeur et nappe labile.

A un point de vue purement expérimental il n'est pas nécessaire de connaître ces trois nappes et la façon dont elles se raccordent, puisque seuls les états représentés par la nappe inférieure sont stables. Les autres sont instables ou métastabiles et ne peuvent donc être réalisés que par des phénomènes de retard. Mais déjà dans l'étude d'une substance simple nous avons reconnu la nécessité de la connaissance des états labiles pour l'établissement des règles de coexistence; on se rappellera p. ex. le critérium de MAXWELL pour la détermination de la pression de coexistence, et pour un mélange binaire il était nécessaire de connaître le pli de la surface ψ pour déduire les phénomènes critiques. Dans tous ces cas la relation entre ce qui est accessible à l'observation, en dehors de deux limites déterminées, ne peut être bien comprise que moyennant la connaissance des états irréalisables, situés entre ces limites,— c. à d. en admettant la continuité entre ces divers états.

Nous voyons donc que pour un mélange binaire la fonction ζ ne peut rendre de grands services que si nous connaissons la relation entre les trois nappes dont il vient d'être question, donc aussi la forme de la surface ζ pour les phases labiles et métastabiles. Nous savons déjà que la surface ψ pour un mélange binaire présente un pli dans la région des états instables et métastabiles; en dehors de ce pli la surface est partout convexe, vue d'en dessous. Une section plane menée à travers ce pli raccorde donc deux courbes convexes, situées de part et d'autre du pli, à l'aide d'une courbe continue qui ne présente pas d'autre com-

[1]) Ces *Archives*, (2), 2, 71, 1898.

[2]) *ibidem*, p. 69.



plication que deux points d'inflexion. Tel ne sera pas le cas, en général, pour les nappes de la surface ζ, où l'on peut s'attendre à des complications beaucoup plus grandes; on le reconnaît déjà à l'allure de ζ pour une substance simple, représentée fig. 1, p. 4, de ma Continuité, 2[e] partie, et que je reproduis ici. Entre deux valeurs déterminées de p, savoir les pressions maxima et minima de l'isotherme, ζ a trois valeurs et le passage de la nappe vapeur à la nappe liquide s'effectue par l'intermédiaire d'une courbe présentant deux points de rebroussement.

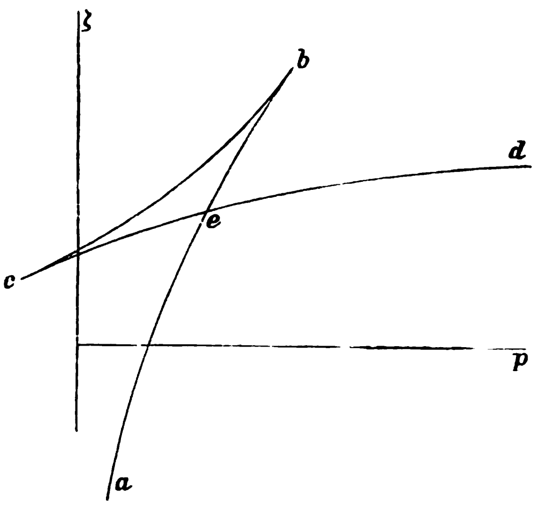


Fig. 1.

D'ailleurs, déjà cette circonstance que la surface ζ, considérée comme fonction de x et y, peut dans certains cas se composer de trois nappes et n'en forme qu'une seule dans d'autres, et cette autre que dans le voisinage des phénomènes critiques, p et T restant constants, ζ est trivalent au-dessus de certaines valeurs de x et y, et monovalent au-dessus des autres, prouvent que les portions métastabile et labile de la surface ζ offrent une configuration plus compliquée que celles auxquelles nous pouvons donner le nom de *pli*.

Commençons par déterminer en fonction de p, la température restant constante, la valeur de ζ pour une quantité moléculaire d'une substance pure. Cette valeur serait déterminée par l'équation différentielle: $d\zeta = vdp$, si v était connu en fonction de p. Pour l'état gazeux très dilué on peut poser $v = \frac{MRT}{p}$, d'où il suit que

$$\zeta = f(T) + MRT \log p.$$

En vertu de

$$\int vdp = pv - \int p\,dv$$

on peut écrire

$$\zeta = MRT - MRT \log v,$$

ou bien

$$\zeta = MRT + MRT \log \frac{p}{MRT}.$$

Par identification on trouve $f(T) = MRT - MRT \log MRT$.

On voit ainsi que la branche vapeur de la courbe des ζ vient de l'infini négatif pour $p = 0$ et s'élève à mesure que p augmente. Cette allure est représentée fig. 1 par la portion inférieure de la branche *aeb*. Puisque les phases coexistantes d'une substance pure ont la même valeur de ζ par unité de poids (potentiel thermodynamique), les deux branches vapeur et liquide doivent avoir un point commun. Dans la fig. 1 ce point commun est *e*. Quant au reste de la branche liquide, son allure est aisément déterminée par l'équation $d\zeta = v dp$. Au point de vue expérimental nous n'avons besoin de connaître que les branches *ae* et *ed*. L'emplacement du point *e* ne peut toutefois être déterminé que comme point double des deux branches sécantes de la courbe *totale*.

En appliquant le principe de continuité on trouve:

1°. La continuation de la branche vapeur, jusqu'à une pression qui est la pression maxima de l'isotherme;

2°. la branche labile, le long de laquelle la pression redescend jusqu'à la pression minima de l'isotherme;

3°. le commencement de la branche liquide (portion *ce*).

En chaque point de la courbe sa direction est déterminée par la valeur du volume. Que le point *b* est un point de rebroussement se reconnaît à ceci, que de part et d'autre de ce point la direction de la tangente est déterminée par la même valeur de v; mais les expressions de $\frac{d^2\zeta}{dp^2} = \frac{dv}{dp}$ de part et d'autre de ce point ont des signes différents. Sur la branche labile cette expression est notamment positive, tandis qu'elle est négative partout ailleurs. Ce qui vient d'être dit du point *b* s'applique aussi au point *c*.

Aussi longtemps que la pression est comprise entre les deux limites mentionnées, que je représenterai par p_M et p_m (pressions maxima et minima de l'isotherme), ζ présente donc trois valeurs. Si p est plus petit que la pression du point double, la branche vapeur est située le plus bas; par contre, si p est plus grand, la branche liquide est la plus

basse. Pour une substance simple la pression du point double est la pression de coexistence (maximum de tension de vapeur).

Pour trouver cette allure de la courbe des ζ nous n'avons pas besoin de connaître la véritable forme de l'isotherme. Le principe de continuité est suffisant.

Pour un mélange homogène on trouve que la courbe ζ présente la même forme. Dans l'équation d'état que j'ai proposée, les valeurs de a et b dépendent il est vrai de la nature et de la concentration des composantes, mais la forme de l'équation d'état, où l'on suppose que la matière remplit tout le volume par une repartition homogène, reste toujours la même. Si même on doutait de ce dernier point, le principe de continuité suffirait encore pour conclure à une pareille forme.

Cette manière de raccorder les deux branches accessibles à l'expérimentation est la plus simple, tout comme pour l'isotherme la façon ordinaire de raccorder les deux branches gaz et liquide. Au fond les deux manières sont équivalentes, l'une étant la conséquence mathématique de l'autre.

Ainsi donc, T et p étant donnés, chaque mélange présente trois valeurs de ζ aussi longtemps que p reste compris entre les limites p_M et p_m relatives à la température T, le mélange restant homogène. Dès que T est supérieur à ce que l'on pourrait appeler la température critique d'un tel mélange, ces trois valeurs se réduisent à une seule. Nous considérons ainsi comme température critique cette valeur de T pour laquelle l'isotherme des phases homogènes ne présente qu'une tangente horizontale.

Pour chaque mélange ces trois valeurs de ζ — ou cette valeur unique — dépendent de la composition; en général elles seront différentes et cela pour deux raisons, 1°. parce que l'expression de ζ contient la fonction pure de x et y donnant l'augmentation de l'entropie pendant le mélange, savoir

$$-MR\left\{(1-x-y)\log(1-x-y)+x\log x+y\log y\right\}$$

et 2°. parce que la deuxième partie de ζ, savoir

$$pv-\int pdv=pv-MRT\log(v-b_{xy})-\frac{a_{xy}}{v},$$

n'est pas la même pour divers mélanges, quand on les prend tous à la

même température T et sous la même pression p. C'est la valeur de cette expression que j'ai portée en ordonnées sur la fig. 1. A l'état gazeux dilué, c à d. aussi longtemps que l'on peut écrire $v = \frac{MRT}{p}$, cette ordonnée est indépendante de la nature de la substance et est donc la même pour tous les mélanges. On voit ainsi que, pour p suffisamment petit, toutes les branches gazeuzes coïncident. Mais, du moment que le degré de condensation est devenu tel qu'il n'est plus permis de parler d'un gaz parfait, ces diverses lignes se séparent et pour l'état liquide les différences des ordonnées pour deux substances différentes peuvent devenir tellement grandes que la différence mentionnée sous 1°. peut être négligée. Je ne crois donc pas exagérer en traitant d'absurde un calcul où l'on tiendrait compte du changement du 1°. mais non du changement du 2°.

Proposons-nous maintenant de trouver, par application du principe de continuité, la relation entre les diverses nappes de la surface ζ pour un mélange ternaire à T et p données. A cet effet il suffira de montrer la relation entre les trois courbes fournies par un section perpendiculaire au plan xy, et pour plus de simplicité nous commencerons par considérer les trois courbes de la surface ζ situées dans le plan des coordonnées, c. à d. dans le plan $y = 0$. Cela revient à chercher, pour un mélange binaire, la relation entre les trois valeurs de ζ.

Comme il s'agit surtout de savoir de quelle manière s'opère le passage des trois courbes à une courbe unique, nous prendrons des valeurs de p et T telles que ζ soit trivalent pour certaines valeurs de x et monovalent pour d'autres. Supposons que dans la fig. 2 la courbe $ABPB'A'$ représente la ligne connodale du mélange binaire dans le diagramme x, v. Dans la fig. nous supposons donc qu' à la température choisie une séparation en deux phases est impossible pour $x > x_R$, quelque grand que soit p. Le point R est ainsi le point de contact critique; soit P le point de plissement. De A vers P, et aussi de A' vers P la pression des phases coexistantes du mélange binaire augmente. Pour $x_R > x > x_P$ il y a donc condensation rétrograde de première espèce. Soient B et B' une paire de noeuds, avec la condition $x_{B'} > x_B$. Une ligne d'égale pression devra passer à la fois par B et B', puisque la pression est la même pour deux phases coexistantes.

Outre la ligne connodale j'ai dessiné la ligne CPC' qui établit la

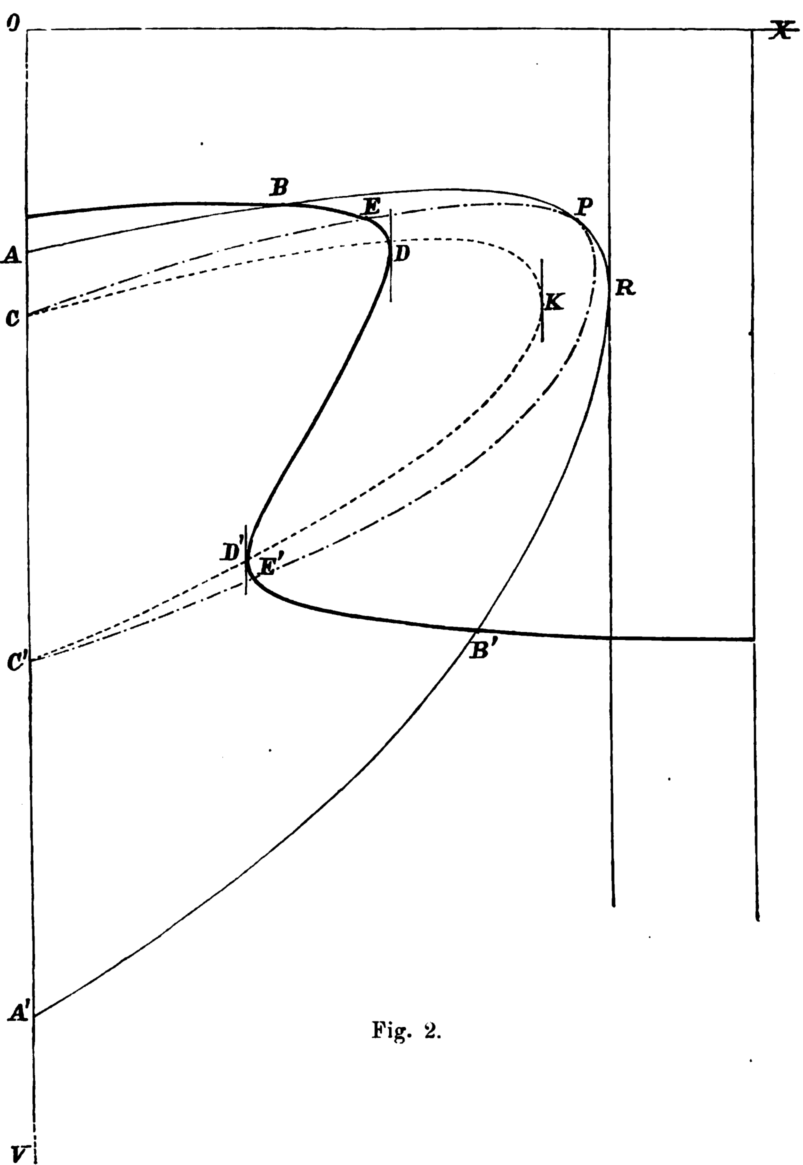


Fig. 2.

limite entre les phases homogènes stables et instables. En tous les points de cette ligne on a $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} = 0$ ou, ce qui revient au

même, $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_p = 0$. J'admettrai comme connu que pour $x = 0$ cette ligne passe par les points où $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ pour la première composante.

J'ai indiqué en troisième lieu le lieu géométrique des points où $-\frac{dp}{dv} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$. Ce lieu géométrique est situé tout entier dans la région des états labiles. Le long de la ligne spinodale $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ et $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$ sont positifs et leur produit est égal à $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2$. Or, si $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = -\frac{dp}{dv}$ est positif, $\frac{dp}{dv}$ est négatif de sorte que tous les points de la ligne spinodale sont extérieurs à la ligne le long de laquelle $\frac{dp}{dv} = 0$. Ce n'est que dans quelques cas particuliers que la courbe spinodale et le lieu géométrique CKC' peuvent avoir des points communs; cela arrive notamment pour $x = 0$ et $x = 1$, ou au point particulier où $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} = -\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v = 0$. Nous commencerons par exclure ce dernier cas. Le point K, où l'on peut mener au troisième lieu géométrique une tangente parallèle à l'axe des v, représente un point où les deux valeurs de v, pour lesquelles $\frac{dp}{dv} = 0$, coïncident; on peut donc le considérer comme point critique du mélange supposé inséparable.

Examinons maintenant l'allure de l'isobare passant par B et B'. A la gauche de B elle doit correspondre à des volumes plus petits que ceux de la ligne connodale, puisque la pression est plus grande en B qu'en A. En D elle passe par le minimum de pression d'un mélange pour lequel $x = x_D$. Ce point est atteint à la *droite* de B; cela est d'accord avec le fait que le long de la courbe connodale la pression augmente de A vers P. En D l'isobare considérée doit avoir un élément commun avec l'isotherme de concentration x_D; à partir de ce point elle revient vers des concentrations plus faibles. En D' elle rencontre pour la seconde fois le lieu géométrique des points où $\frac{dp}{dv} = 0$, notamment sur la branche où la pression est un maximum pour l'isotherme. Le point D' doit donc être à la gauche de B'. A partir de D' l'isobare passe de nouveau par des valeurs croissantes de x.

Sous la pression choisie p existent donc une série continue de phases du mélange binaire. A la gauche de B ces phases sont liquides, à la droite de B' elles sont gazeuses. Entre B et D l'isobare coupe la ligne spinodale, ainsi qu'entre B' et D'. Représentons ces deux points par E et E'; les portions BE et $B'E'$ contiennent alors les phases métastabiles, tandis que toutes les phases entre E et E' sont instables.

Toute droite parallèle à l'axe des volumes et telle que $x_{D'} < x < x_D$ coupe l'isobare en trois points. Pour toutes ces valeurs de x il y a donc trois phases qui existent sous la pression p, de sorte que ζ est trivalent. Pour toute valeur de x non comprise entre ces limites x_D et x_D', il n'y a qu'un seul volume correspondant à la pression p et ζ est monovalent. Il est en effet aisé de reconnaître qu'aucun point, autre que ceux que nous venons de représenter, ne correspond à la pression p.

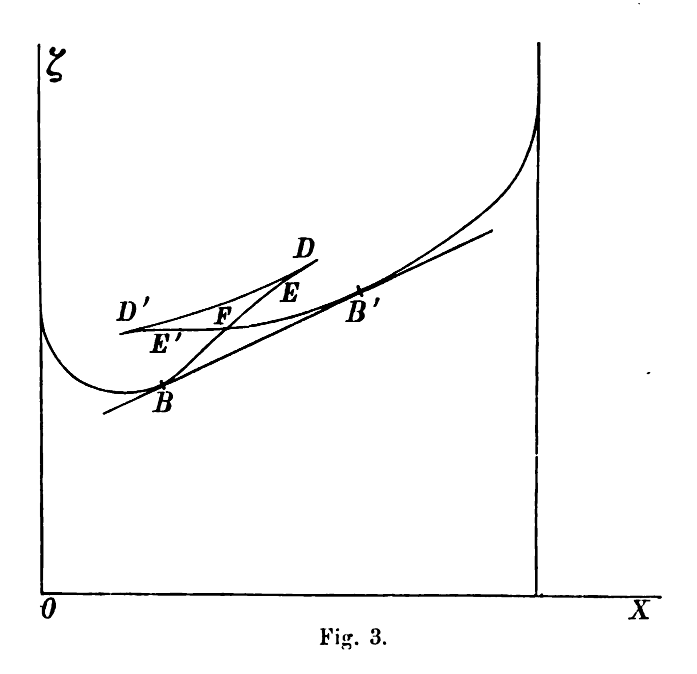


Fig. 3.

Si l'on veut donc représenter ζ comme fonction de x, à la température et sous la pression considérées, on obtient la fig. 3. Pour arriver à cette forme on doit remarquer: 1°. que $\frac{\partial \zeta}{\partial x}$ est égal à l'infini négatif pour $x = 0$ et à l'infini positif pour $x = 1$; cela résulte de la fonction

pure en x. On en déduit en effet $\frac{d\zeta}{dx_{pT}} = MRT \log \frac{x}{1-x} + \ldots$ 2°. que $\frac{d^2\zeta}{dx^2}$ est positif dans la région stable et négatif dans la région instable, du moins aussi longtemps que $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}$ est positif, c. à d. entre les points D et E d'une part, D' et E' d'autre part. Si $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}$ est négatif, ce qui est le cas le long de la courbe $D\,D'$, $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ est positif. Entre E et D comme entre E' et D' la courbe doit donc tourner sa concavité vers le bas et partout ailleurs sa convexité. 3°. qu'entre D et D' on revient vers des valeurs moins élevées de x. On obtient les deux points B et B' en menant une tangente double à la courbe des ζ, ainsi qu'on le déduit aisément des conditions d'équilibre. Ces conditions sont notamment les suivantes: d'abord p et T sont les mêmes pour deux phases coexistantes, et ensuite les valeurs de $\frac{\partial\zeta}{\partial x_{pT}} = M_2\mu_2 - M_1\mu_1$ et $\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x_{pT}} = M_1\mu_1$ doivent être les mêmes. Cette droite bitangente découpe donc de l'axe vertical ($x = 0$) une portion égale au potentiel moléculaire de la première substance et de l'axe vertical relatif à $x = 1$ une portion égale au potentiel moléculaire de la seconde.

Supposons maintenant que la pression augmente, c. à d. se modifie dans le sens de la pression de plissement; pour chaque valeur de x la modification dans la courbe dessinée pourrait être déduite de l'équation

$$d\zeta = vdp.$$

Cet examen ne pourrait être appliqué avec exactitude à notre figure que si cette dernière n'était pas schématique, mais numériquement exacte jusque dans ses moindres détails.

Pour déterminer les modifications que subit la courbe ζ par suite d'une augmentation de la pression, nous n'aurons donc pas recours à ce moyen. Nous reviendrons plutôt à la fig. 2 et couperons la projection de la courbe connodale de la surface ψ par une isobare de pression plus haute. Même sans tracer cette courbe, il est aisé de reconnaître qu'aussi longtemps que la valeur de p est inférieure à celle qui correspond au point K, une rétrogradation dans les valeurs de x subsiste, donc aussi la branche DD' de la fig. 3. Seulement les limites de cette branche, c. à d. les valeurs x_D et x_D' se rapprochent. Pour l'isobare passant par K cette rétrogradation a cessé; cette isobare touche alors le

lieu géométrique CKC' et la tangente commune est parallèle à l'axe des v. Puisque les isobares présentent un point d'inflexion entre D et D', nous concluons que l'isobare passant par K présente son point d'inflexion en ce point même. Elle coupe toutefois encore deux fois la courbe spinodale, c. à d. qu'à la pression considérée la courbe ζ présente encore ses deux points d'inflexion. On voit ainsi qu'à cette pression la *grande* complication de la courbe ζ a disparu. Je donnerai désormais le nom de *crête* à la configuration au-dessus du point double. Nous pouvons donc dire qu'à des pressions plus grandes que celle qui correspond à K la crête a disparu, de sorte qu'elle n'existe qu'à des pressions inférieures. Traçons de nouveau la courbe ζ; il n'y reste plus d'autre complication qu'une portion concave entre deux points d'inflexion, de sorte qu'il est encore possible de mener une droite bitangente. On reconnaît ainsi, d'une autre manière que nous ne l'avons déduit de la théorie de la surface ψ, que les phénomènes critiques d'un mélange se manifestent à des températures et pressions plus élevées que pour une substance simple. Si nous songeons toutefois à la façon dont ce résultat a été obtenu, nous reconnaissons que toutes nos déductions sont basées sur la connaissance de la surface ψ. Voilà d'ailleurs pourquoi je me suis servi antérieurement de la seule surface ψ, tandis que je considérais la courbe ζ comme peu convenable pour arriver à la connaissance des phénomènes critiques.

Si la pression s'élève encore davantage, les deux points d'inflexion de la courbe ζ se rapprochent l'un de l'autre et, quand la pression atteint la valeur de la pression de plissement, la portion concave disparaît et la courbe ζ tourne partout sa convexité vers le bas.

Dans ce qui précède j'ai décrit de quelle façon disparaît une complication existant dans la courbe ζ. Examinons encore ce qui se passe quand une pareille complication s'étend.

A cet effet nous examinerons quelle est la conséquence d'une diminution de pression L'isobare représentée fig. 2 reste toute entière entre les limites $x = 0$ et $x = 1$ et est donc une ligne continue, sans interruption. Par abaissement de pression le point D' se déplace vers la gauche et atteint, pour une valeur déterminée de p, la limite de notre diagramme, de sorte que $x_{D'}$ devient $= 0$. La pression correspondante est la pression maxima de l'isotherme de la première composante. Il est évident que cette pression est plus élevée que celle relative à A et A'. Cette isobare coupe donc la ligne connodale quelque part entre A et B et entre A' et B'. Dans ces conditions l'isobare n'est pas encore inter-

rompue; la modification de la courbe ζ consiste en ce que la crête est devenue 1°. plus large 2° plus haute, de sorte que le point D' atteint l'axe $O\zeta$. Le point qu'elle a en commun avec cet axe doit donc être situé plus haut que le point de cet axe d'où part la branche liquide, ainsi qu'il résulte de la fig. 1. Ce cas est représenté fig. 4. Si la pression s'abaissait davantage, l'isobare sortirait pour une partie du diagramme Oxv, ce qui est représenté fig. 5. Pour conserver la continuité de la courbe ζ on devrait y ajouter une portion à la gauche de l'axe ζ. Pour ne pas entrer dans trop de détails, je ne parlerai pas de l'influence que

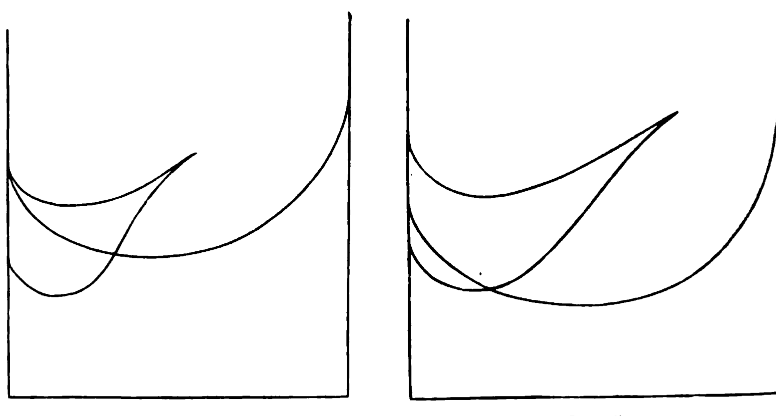


Fig. 4. Fig. 5.

ce déplacement vers l'axe a sur la courbure des trois branches de la courbe. Si la pression est devenue plus basse que celle relative à A et A', la branche vapeur est devenue la branche inférieure sur toute la largeur de la figure — la portion restante de la crête s'est alors complètement séparée de la branche vapeur. Dans ces conditions il n'est plus question de mener une tangente double et il n'y a donc plus de phases coexistantes.

Il nous reste encore deux points à traiter, notamment la signification du point double de la courbe ζ et le déplacement des points d'inflexion. Le point double est toujours un point d'intersection de la branche vapeur et de la branche liquide; il ne vient donc jamais sur la branche des états labiles [1]). Pour une substance simple ce point correspond à une pression égale à la pression de coexistence à la température considérée. Dans le cas d'un mélange il donne la composition pour laquelle, à la température considérée, la pression pour laquelle la courbe ζ a été

[1]) Dans certains cas compliqués il *semble* qu'il y ait des exceptions à cette règle.

dessinée serait précisément celle que l'on trouverait si l'on appliquait à l'isotherme le critérium de MAXWELL, c. à d. que ce point double détermine le mélange pour lequel la pression choisie serait la tension maxima, si le mélange continuait à se conduire comme une substance simple. J'ai proposé précédemment [1]) de donner à cette pression le nom de pression de coïncidence. Si donc la pression, pour laquelle la courbe ζ a été dessinée, est plus petite ou plus grande que la pression de coïncidence de n'importe quel mélange à la température considérée, il n'y a plus de point d'intersection. Dans ces conditions la courbe ζ se compose de trois branches entièrement séparées, dont la branche vapeur est la plus basse quand p est plus petit que la plus petite des pressions de coïncidence. La branche liquide est au-dessus d'elle et par-dessus tout la branche instable. Par contre, si p est plus grand que la plus haute des pressions de coïncidence, c'est la branche liquide qui est la plus basse.

Quant aux points d'inflexion nous avons à remarquer que la situation relative des points E et E' (fig. 3) est variable. Dans la fig. 3 E' est placé du côté du B et E du côté de B'. Mais, si par augmentation de pression la crête disparaissait complètement, E' viendrait du côté de B' et E du côté de B. Le passage du premier cas au second s'opère dans un cas particulier, où les points E et E' coïncident avec le point d'intersection des deux branches. D'après la fig. 2 il faut, pour qu'un tel passage s'opère, que les deux points E et E' correspondent à une même valeur de x. Nous considérerons comme situation normale celle où E est du côté de B et E' du côté de B'. Chercher au moyen de la courbe ζ, à température donnée, la valeur de la pression de plissement et de la composition de plissement signifie donc: chercher pour quelle valeur de p les deux points d'inflexion coïncident après que leur situation est devenue normale, et pour quelle valeur de x cela a lieu. Déterminer la composition et la pression du point de contact critique signifie: chercher sous quelle pression le point B' commence à rétrograder et quelle est à ce moment la valeur de $x_{B'}$.

Nous pouvons maintenant passer à l'examen de la configuration géométrique de la surface ζ pour un mélange ternaire, en particulier dans le voisinage des conditions critiques entre gaz et liquide. Imaginons un axe des x et un axe des y, pour représenter la composition xy d'un mélange contenant $1-x-y$ molécules de la première substance sur

[1]) Ces *Archives*, (2), 2, 69, 1898.

x mol. de la seconde et y de la troisième. La surface ζ ne pourra donc s'étendre qu'au-dessus de points situés à l'intérieur d'un triangle rectangle dont les côtés de l'angle droit, de longueur égale à l'unité, coïncident avec les deux axes x et y. Pour des valeurs négatives de x, de y ou de $1-x-y$, la première partie de ζ, c. à d. la fonction pure en x et y, est imaginaire. Supposons maintenant que pour la composante x les conditions de la fig. 2 soient satisfaites, de sorte que la température soit comprise entre les températures critiques de la première et de la deuxième composante, et que pour une certaine pression inférieure à la pression de plissement la courbe ζ ait au-dessus de Ox l'allure représentée fig. 3. Admettons la même chose pour la composante y.

La température est donc choisie telle que (voir fig. 6) $(T_{cr})_O < T$, mais $(T_{cr})_X > T$ et de même $(T_{cr})_B > T$. Si les deux composantes x et y étaient identiques, les projections rectilignes suivantes, sur le plan OXY et à l'intérieur du triangle OAB, seraient parallèles à l'hypothénuse: 1°. La projection des points doubles. 2°. Les projections des points de contact B et B', situés sur la tangente double. 3°. Les projections des points d'inflexion E et E' et 4°. Les projections des points de rebroussement D et D'. Mais dans ce cas le système ne serait ternaire qu'en apparence; en réalité il serait binaire et contiendrait $x+y$ molécules de la deuxième composante. Deux phases coexistantes sont alors données par deux points des projections mentionnées sous 2° et situées de telle manière que la droite qui les joint passe par O. Supposons maintenant que les propriétés de la troisième composante ne soient pas les mêmes que celles de la deuxième, de sorte que la courbe ζ au-dessus de OB, bien que présentant encore d'une manière générale l'allure de la fig. 3, s'en écarte pourtant dans les détails; alors les quatre projections rectilignes sont remplacées par des courbes. Nous pouvons alors obtenir de nouveau 1°. le lieu géométrique de la projection des points doubles. L'existence d'un pareil lieu géométrique peut être déduite des considérations suivantes. Nous nous proposons de représenter la valeur de ζ pour des phases homogènes, et de l'isotherme des phases homogènes nous devons admettre, d'après le principe de continuité, qu'au-dessous d'une certaine température la pression doit atteindre un maximum et un minimum, de sorte qu'il doit être possible de tracer une ligne droite, d'accord avec le critérium de MAXWELL. D'après la loi des états correspondants, la pression qui correspond à cette droite devrait satisfaire à la relation:

$$\frac{p}{p_{cr}} = \Phi\left(\frac{T}{T_{cr}}\right),$$

Si la loi des états correspondants était en défaut, la nature de la fonction Φ serait elle-même variable avec x et y, et, comme p_{cr} et T_{cr} varient avec x et y il existerait, pour des valeurs données de p et T, une seule relation entre x et y. Cette relation, mise sous la forme:

$$y = F(x),$$

donnerait l'équation du lieu géométrique en question. Pour le but que nous nous proposons nous admettrons qu'elle est représentée par une courbe unique et continue dans son allure, s'étendant d'un point de l'axe des x vers un point de l'axe des y. 2°. La projection des points qui représentent des phases coexisantes, projection qui se compose évidemment de deux branches placées de part et d'autre de la courbe dont il vient d'être question au 1°. Cette projection n'est pas celle des points B et B'. On l'obtient notamment, non en menant des droites bitangentes aux lignes ζ, mais en menant des plans bitangents aux deux nappes de la surface ζ. En général ce lieu géométrique est extérieur aux projections des points B et B', sauf sur les axes où il y a coïncidence. 3°. La projection des points qui établissent la limite des phases métastabiles et labiles, c. à d. des points où $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x \partial y}\right)^2 = 0$. Ce lieu géométrique ne coïncide pas avec les projections des points E et E', sauf sur les axes. 4°. La projection des points D et D', c. à d. des points où, à la température considérée, la pression choisie est égale à la pression maxima ou à la pression minima de l'isotherme dessinée pour une phase homogène.

Dans cette configuration on peut donc parler d'une ligne connodale ainsi que d'une ligne spinodale; remarquons toutefois qu'ici il n'est pas nécessaire que la courbe spinodale soit intérieure à la connodale.

Si nous augmentons la pression, la crête, qui est au-dessus de la ligne des points doubles, se rétrécit tout en se déplaçant; supposons que la pression soit élevée au-dessus de celle du point K (fig. 2) pour une des paires de composantes. Choisissons à cet effet la paire représentée par l'axe des y; la ligne des points doubles s'est alors rétirée, de sorte qu'elle cesse d'exister quelque part dans le plan xy. Si de plus la pression est plus haute que la pression de plissement du mélange binaire, représentée

par l'axe des y, la ligne binodale s'est également détachée de l'axe des y, et les deux branches de la ligne binodale se sont réunies de manière à former une seule courbe. Dans la fig. 6 la ligne ininterrompue Kc représente la projection des points doubles et la courbe DPE la courbe binodale.

D'après ce que nous venons d'observer pour un mélange binaire, la projection de la ligne spinodale, qui touche la binodale en P, doit avoir l'allure accusée par la courbe pointillée. C'est à dire que la projection

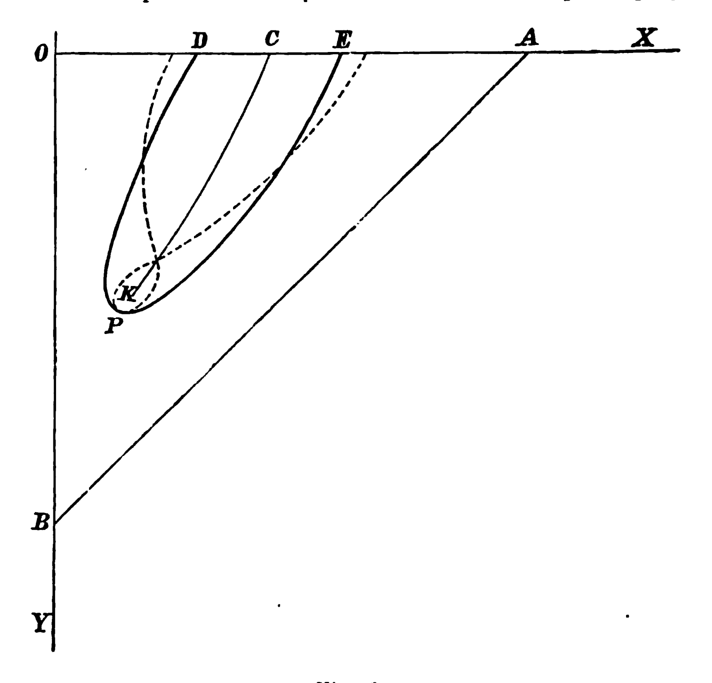


Fig. 6.

de la spinodale doit présenter un point double, situé sur la projection des points doubles ou dans son voisinage immédiat, et qu'au-delà de ce point par rapport à P les deux branches de la spinodale doivent avoir permuté leurs situations.

Quel nom donnerons-nous maintenant à une pareille configuration? A l'extrémité, c. à d. dans le voisinage de P, elle a tout à fait les propriétés d'un pli. Il y a un point de plissement, une courbe connodale et une courbe spinodale, situées l'une par rapport à l'autre de la manière ordinaire. Toute section plane menée entre les points P et K coupe la

surface ζ suivant une ligne devant présenter deux points d'inflexion. Mais à quelque distance de P il y a un changement si considérable, que ce n'est qu'en comparant avec les parties voisines de P que l'on peut encore y reconnaître un pli, qui a subi maintenant une certaine transformation. On pourrait par exemple faire en sorte que dans un pli les deux branches de la binodale se rapprochent de telle façon, que les portions convexes-convexes conservent leurs dimensions, complètement ou à peu près, jusqu'à quelque distance de la ligne spinodale, mais que la partie convexe-concave soit toute entière recouverte par les parois qui vont en se rapprochant. Si l'on suppose que cette transformation soit très faible à proximité du sommet, mais augmente rapidement à mesure qu'on s'en écarte, le caractère du pli subsiste à peu près sans modification près du point de plissement, tandis qu'à quelque distance du sommet la portion en pente douce entre les deux parois est remplacée par une crevasse abrupte. Nous n'avons voulu rendre de cette manière que cette portion de la surface ζ qui est visible pour un oeil placé en bas.

Pour obtenir une déformation du pli par laquelle les autres parties subsisteraient, on devrait apporter dans la surface quatre plis commençant en K, dont les deux extrêmes donneraient par leur juxtaposition la ligne des pressions de coïncidence et les deux autres la série des points de rebroussement. De cette manière nous ne rendons toutefois pas compte du fait que dans la fig. 3 les points E' et D' de gauche correspondent au point B' de droite et inversement.

Il est dans tous les cas évident que le nom de „pli'', appliqué à cette configuration, pourrait causer des malentendus, à moins de lui donner une épithète distinctive. C'est ainsi que nous pourrions lui donner le nom de *pli à trois nappes*.

Si de l'examen géométrique nous passons maintenant à la question de savoir ce que ces considérations nous apprennent au point de vue de la physique, notre réponse peut être exprimée dans cette thèse: que les phénomènes critiques d'un système ternaire sont les mêmes que pour un système binaire. A la température considérée tous les mélanges représentés par la courbe P (fig. 6) sont dans des circonstances de plissement. La pression de plissement varie toutefois d'un mélange à un autre. La valeur limite de $\frac{y_2-y_1}{x_2-x_1}$ est donnée par la direction de la tangente en P à la ligne connodale.

Les mélanges qui, à la température choisie, sont dans des conditions

de contact critique sont donnés par l'enveloppe des diverses binodales, notamment de ces branches de ces courbes situées du côté de l'hypothénuse du $\Delta\, OAB$. Les mélanges représentés par des points placés entre le lieu géométrique des points P et l'enveloppe en question présentent la condensation rétrograde; d'après les hypothèses faites à propos de la fig. 2, cette condensation rétrograde est de première espèce.

Dans ce qui précède je n'ai pas eu l'intention d'examiner les divers cas que l'on peut rencontrer dans l'étude d'un système ternaire. Je me suis plutôt proposé de faire voir de quelle manière on pourra les expliquer au moyen de la fonction ζ, quand pour l'une ou l'autre raison ils viendront plus en évidence.

Dans un système binaire il arrive plus d'une fois que les deux phases coexistantes ont la même composition. Dans ce cas la pression est un maximum ou un minimum pour toutes les pressions le long de la ligne connodale. On peut alors dessiner une isobare touchant à la fois la branche liquide et la branche vapeur, tandis que pour d'autres valeurs de p les isobares coupent deux fois chacune des branches. En outre, les lignes ζ ont une allure beaucoup plus compliquée que je n'ai indiqué jusqu'ici; si nous avions donc un système ternaire tel que l'un des systèmes binaires, ou deux, ou même tous les trois présentent cette particularité, le plan ζ aussi présenterait des particularités que je me propose d'examiner en grands traits. Pour des substances normales on n'a pas encore observé jusqu'ici de *minimum* de pression; je ne m'occuperai donc que du cas où la pression atteint un *maximum*.

La propriété de l'égalité de composition de vapeur et liquide chez un système binaire correspond à une autre propriété que j'ai examinée dans ma Cont. II, p. 86, bien que j'aie négligé alors de mettre en lumière la relation entre les deux propriétés. Cette deuxième propriété et sa relation avec la première se déduisent de la formule suivante. La coexistence exige

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x_1}\right)_{v_1 T} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_2}\right)_{v_2 T}.$$

Ecrivons:

$$\psi = f(x) - \int p\, dv,$$

de sorte que

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{vT} = f'(x) - \int \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv.$$

Dans le cas où $x_1 = x_2$ les formules précédentes donnent:

$$\int_{v_2}^{v_1} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv = 0$$

une équation que j'ai déjà donnée dans ma Théorie Moléculaire.

Toutefois, pour que $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv$, intégré entre le volume du liquide et celui de la vapeur, soit nul, il faut que $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ s'annulle quelque part entre ces deux limites. La particularité de la formation d'un mélange avec $x_1 = x_2$ ne se rencontre donc que dans le cas où existe, dans le diagramme xv, un lieu géométrique où $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = 0$. M. QUINT a observé la circonstance que la ligne $p = f(x, v)$, tracée pour température constante et volume constant, présente un maximum chez des mélanges d'acide chlorhydrique et d'éthane. J'ai donné la discussion d'un pareil lieu géométrique dans ma Cont. II p. 86, et j'ai fait voir que pour les grands volumes il a une asymptote parallèle à l'axe des volumes, tandis que pour de petits volumes il se courbe vers la composante dont la valeur de b est la plus grande. Dans la fig. 7 ce lieu géométrique est représenté par la ligne pointillée passant par P et Q. A la gauche de cette courbe $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ est positif, à la droite cette expression est négative. Aux points où elles coupent ce lieu géométrique, les isobares doivent donc avoir une tangente parallèle à l'axe des x. L'allure de quelques-unes de ces isobares est représentée fig. 7. J'ai supposé une température tellement basse que le pli de la surface ψ s'étend sur toute la largeur du diagramme, de sorte que la courbe pour laquelle $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT} = 0$ se compose de deux branches séparées. Ces deux branches sont représentées par les courbes pointillées LPM et $L'QM'$ (fig. 7).

Les limites de la région labile sont un peu plus larges, elles sont données également par des courbes LPM et $L'QM'$; ces dernières courbes sont représentées en trait interrompu. Les limites de la région labile doivent passer par P et Q parce que, $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ étant nul, la condition

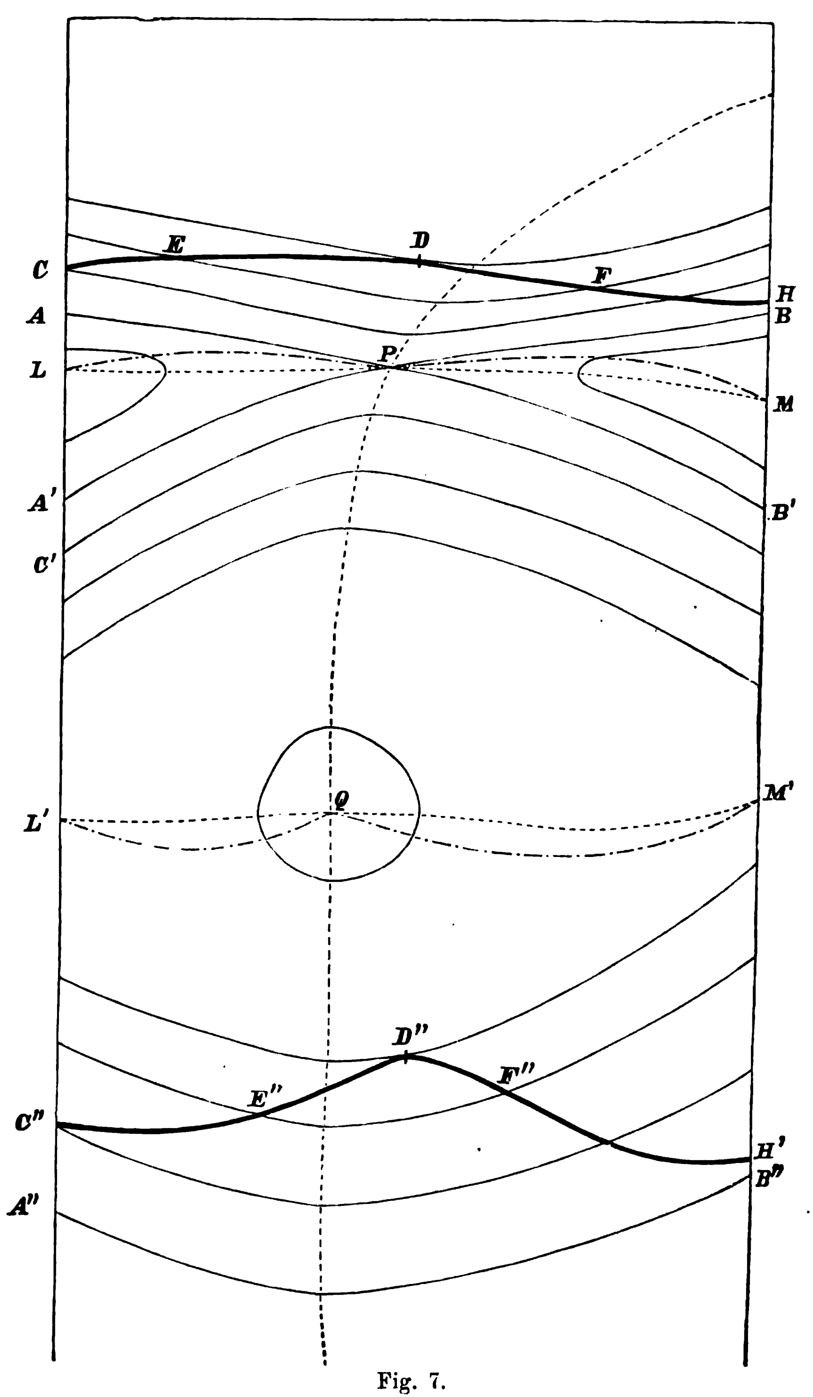


Fig. 7.

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}-\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2=0$$

est remplie aux points où $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}=-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x=0$.

En examinant avec attention les caractères des points P et Q, nous concluons que p est réellement un maximum en Q. Ce point est en effet situé sur l'isotherme de composition x_Q, et sur cette isotherme c'est le point où la pression est maxima; dans une section parallèle à l'axe des x, la valeur de p est d'ailleurs aussi un maximum. Quant au point P situé sur l'isotherme de composition x_P, il représente une phase dont la pression est un minimum sur l'isotherme, mais, le long d'une section parallèle à l'axe des x, p est un maximum en P. Il suit de là 1°. que l'isobare passant par P doit présenter là un point double, et 2°. que les lignes d'égale pression entourent le point Q, de telle manière que les anneaux se resserrent à mesure que la pression se rapproche de celle du point Q; les courbes sont alors entièrement comprises entre les limites $x=0$ et $x=1$ et complètement fermées dans le diagramme xv.

L'isobare passant par P a une forme que l'on peut considérer comme une forme de transition entre les isobares relatives à des pressions plus élevées que p_P et celles relatives à des pressions plus basses. Pour des pressions plus hautes l'isobare se compose de deux branches séparées, savoir 1°. une branche fermée autour de Q et 2°. une branche placée au-dessus de P qui, restant sur la nappe liquide, appartient à un volume plus petit qu'en P. Telle est p. ex. la branche passant par C (fig. 7), présentant un maximum de volume sur la ligne pointillée. L'anneau correspondant fermé autour de Q est donné par les lignes passant par C' et C''. Pour l'isobare passant par P ces branches se sont rapprochées au point qu'elles s'entrecoupent en P. L'isobare a donc la forme $APB'B''A''A'PB$. On doit se figurer que les points B' et B'' soient réunis par une portion extérieure à l'axe $x=1$ et de même les points A'' et A' par une portion extérieure à $x=0$. Les lignes d'égale pression relatives à $p<p_P$ doivent remplir l'espace intérieur à APA' et BPB' et l'espace inférieur à $A''B''$. Pourvu que $p>p_L$, une pareille courbe commence au-dessous de A sur la ligne $x=0$, s'étend vers des valeurs croissantes de x, présente une tangente parallèle à l'axe des v au point où elle rencontre le lieu géométrique où $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x=0$, retourne ensuite vers des valeurs plus petites de x pour

revenir par des volumes de vapeur plus grands que ceux de $A''B''$, et se montrer de nouveau dans BPB' à condition que $p > p_M$. L'allure dans BPB' est analogue à celle dans APA'.

Pour trouver maitenant le mélange pour lequel les compositions du liquide et de la vapeur sont identiques on doit déterminer, sur une ligne parallèle à l'axe des v, deux points d'une même isobare, tels que $\int_{v_2}^{v_1} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right) dv = 0$. Sur la fig. j'ai représenté l'un de ces points par D et l'autre par D''; l'un d'eux (D) doit être placé à la gauche du lieu géométrique, l'autre à la droite.

Puisque le long de la ligne connodale la pression atteint un maximum pour ce mélange, il faut qu'en D et D' la connodale soit tangente à une même ligne d'égale pression. A droite et à gauche de D et D' la ligne connodale doit couper des isobares relatives à des pressions plus basses. Admettons que p_C soit la pression maxima de la première composante à la température considérée, et que la pression maxima de la seconde composante soit plus basse, p. ex. p_B; la courbe connodale a alors en quelque sorte l'allure représentée par les gros traits $CEDFB$ et $C''E''D''F''B''$. Il faut toutefois $x_{E''} > x_E$ et $x_{F''} < x_F$.

Pour trouver la valeur de ζ du mélange binaire correspondant à chaque valeur de p, donc aussi pour construire la surface ζ pour un système ternaire, la connaissance exacte de l'allure des isobares est nécessaire, supposant du moins qu'un des mélanges binaires présente la particularité dont il vient d'être question. Pour y arriver aux températures relativement élevées où s'observent les phénomènes critiques, et parce qu'à ces températures l'allure des isobares est considérablement modifiée, j'ai représenté ces modifications des isobares fig. 8.

La modification principale à introduire dans la fig. 7 et qui conduit à la fig. 8 est celle-ci, que l'isobare passant par P présente sa boucle toute entière entre les limites $x = 0$ et $x = 1$. La ligne PQ s'est bien déplacée et déformée quelque peu (voir Cont. II, p. 88), mais la modification qu'elle a subie est relativement faible. Les deux remarques suivantes prouvent que la boucle toute entière est contenue dans le diagramme xv. 1°. La pression du point P est une pression minima sur l'isotherme x_P; si la température est donc voisine de celle où les pressions maxima et minima disparaissent, cette pression n'est que peu inférieure à celle qui correspond à la phase liquide, et 2° à mesure que

la température s'élève la différence de pression le long d'une ligne connodale augmente généralement. Puisque la boucle est toute entière dans

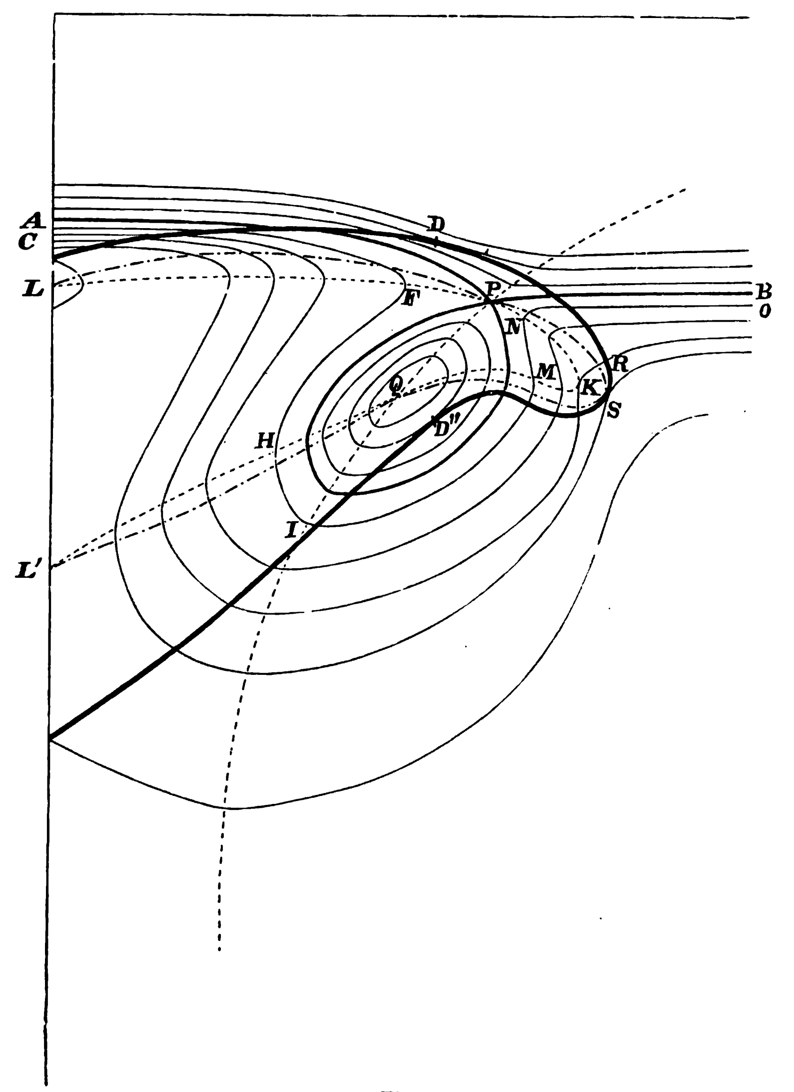


Fig. 8.

le champ, les isobares pour lesquelles $p < p_P$ s'étendent sans discontinuité dans le diagramme xv — du moins si la valeur de p est supérieure à une certaine limite que l'on peut déduire sans plus des considérations

précédentes. En suivant une pareille isobare, p. ex. *CFHIMNO*, on doit trouver qu'en F et H, de même qu'en M et N, les quatre points où elle coupe la ligne où $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x = 0$, la tangente doit être parallèle à l'axe des v, tandis qu'au point I, où elle coupe la courbe le long de laquelle $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_v = 0$, la tangente est parallèle à l'axe des x. Entre les points F et H, de même qu'entre M et N, la valeur de x rétrograde. Pour l'isobare passant par K cette rétrogradation subsiste encore à la gauche, mais elle a cessé à la droite de la figure.

Dans la fig. 8 le point S représente le point de plissement et l'isobare passant par S doit donc toucher la ligne connodale. Il faut de même que la connodale soit tangente en D et D'' à des lignes d'égale pression. Il résulte de tout ceci que nous avons choisi une température telle qu'il puisse encore être question d'une pression maxima sur la ligne connodale. (Voir les observations de MM. Kuenen et Quint relatives à des mélanges à minimum de température critique). Entre S et R on observe la condensation rétrograde de deuxième espèce et la proximité des valeurs de x_R et x_S est d'accord avec le fait que la c. r. II ne peut être que très difficilement décelée par l'expérience.

Passons maintenant à la description de l'allure de ζ pour un mélange binaire, en premier lieu suivant la fig. 7, c. à d. à de basses températures. Commençons par prendre $p < p_L$, donc p plus petit que la pression minima de l'isotherme de la première composante. Nous supposons que cette valeur de p_L soit plus grande que zéro. Dans ce cas ζ est monovalent, du moins du côté de $x = 0$. Dès que p est un peu plus grand que p_L, il y a pour de petites valeurs de x trois valeurs pour le volume, donc aussi trois valeurs pour ζ. Si nous faisons la même discussion pour des valeurs de x voisines de $x = 1$, il faut que p_M vienne à la place de p_L. La courbe ζ toute entière se compose donc, pour p un peu plus grand que p_L et p_M, d'abord d'une branche continue (branche vapeur), ensuite de deux portions séparées situées à droite et à gauche, finissant chacune en un point de rebroussement (voir fig. 9).

Lorsque p a atteint la valeur de la pression sur la ligne en boucle, les deux points de rebroussement de la fig. 9 se rencontrent et les deux branches supérieures de droite se fusionnent avec celles de gauche de manière à former deux courbes avec un seul point double. Tel est le cas dont j'ai parlé dans la note de la p. 354. Dans ce cas la branche

gaz est encore toujours la plus basse, puis vient la branche liquide présentant un point anguleux, et au-dessus d'elle est placée la branche des états labiles, présentant également un point anguleux.

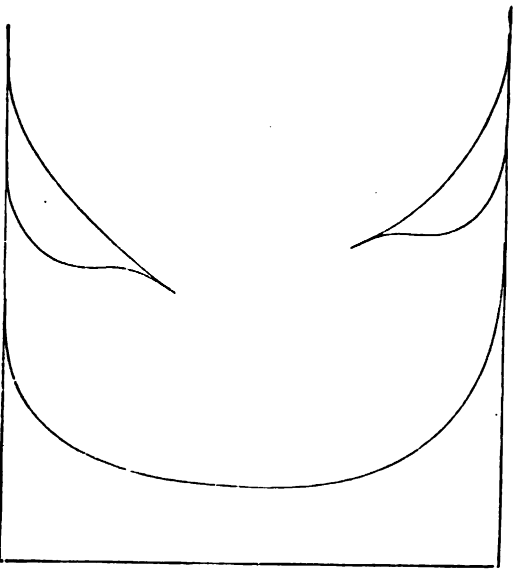


Fig. 9.

Quand la pression a atteint la valeur p_C (la pression maxima pour la première composante) la branche gaz s'est déplacée vers le haut jusqu'à atteindre la branche liquide à la gauche de la figure. A droite cette circonstance se présente lorsque $p = p_H$ (maximum de pression pour la deuxième composante). Pour des pressions comprises entre p_C et p_D les branches gaz et liquide ont un point double à gauche de x_D — et de même un point double à la droite de x_D pour des pressions comprises entre p_H et p_D.

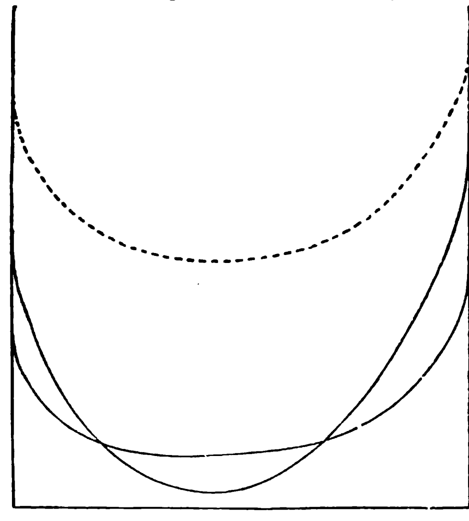


Fig. 10.

A des pressions supérieures à p_D la branche gaz s'est déplacée complètement jusqu'au-dessus de la branche liquide; pour $p = p_D$ elles sont tangentes.

Lorsque la pression se rapproche de p_Q, la branche gaz et celle des états labiles forment une courbe fermée présentant à droite et à gauche un point de rebroussement. Pour $p = p_Q$

cette courbe s'est réduite à un point; ce point lui-même disparaît sous des pressions plus élevées encore, et alors il ne reste plus que la branche liquide.

Nous allons examiner rapidement comment la valeur de ζ varie avec la pression à la température qui correspond à la fig. 8. Dans fig. 11 la courbe ζ est figurée pour la pression $p = p_C$; les quatre points de rebroussement correspondent à x_F, x_H, x_M et x_N. Pour une pression un peu plus basse $p = p_K$ la crête de droite a disparu, et pour une pression un peu plus basse encore $p = p_S$ (pression de plissement) la partie de droite de ζ présente une courbure continue. Entre S et R on a donc condensation rétrograde de seconde espèce. Je passe sous silence la modification de ζ pour des pressions plus grandes que p_C.

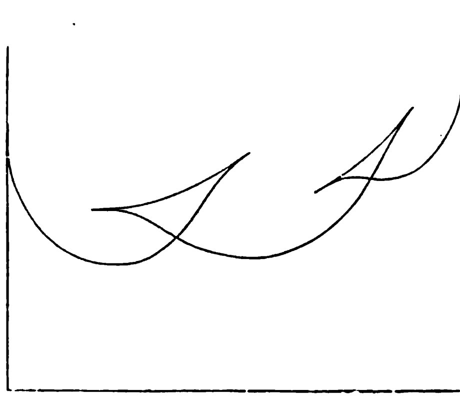


Fig. 11.

Chez un système binaire, j'ai mis en rapport la coexistence de deux phases de même composition avec l'existence d'un minimum de température critique pour les mélanges des deux composantes. Les observations de MM. Kuenen et Quint ayant complètement confirmé ce rapport, il est naturel d'examiner si des mélanges de trois substances peuvent également présenter un minimum de température critique et, si tel est le cas, de chercher quelles sont les conditions de son existence. Ce rapport ne peut toutefois pas se déduire uniquement du principe de continuité, mais exige des considérations théoriques moléculaires. Puisque notre but est en ce moment de voir ce que nous pouvons conclure du seul principe de continuité relativement à un système ternaire, je m'abstiendrai de chercher à quelles conditions les composantes doivent satisfaire pour pouvoir former un mélange à maximum de pression, et je me contenterai d'admettre qu'il est réellement possible de mélanger les trois composantes dans un rapport tel que le liquide et la vapeur correspondantes aient la même composition, et que la pression de coexistence soit donc un maximum.

Nous allons maintenant supposer que la pression soit un peu plus

basse que ce maximum, de sorte que pour chaque section perpendiculaire au plan xy, passant par le point qui représente ce mélange particulier, nous obtenons des sections des nappes vapeur et liquide dans le genre de celles dessinées fig. 10; la ligne connodale se compose alors de deux courbes fermées, dont l'intérieure représente les phases vapeur. Si la pression est égale à ce maximum, les deux anneaux se réduisent à un point, le point où les deux nappes se touchent. A une pression plus haute encore la nappe vapeur s'est élevée complètement au-dessus de la nappe liquide. A mesure que la pression s'abaisse les deux circuits s'étendent, et la simple application du principe de continuité nous conduirait à un grand nombre de cas possibles. C'est ainsi que les deux anneaux pourraient finir par atteindre les côtés du triangle qui représentent les couples de composantes formant le système ternaire, et couper en deux points un de ces côtés, ou deux, ou même tous les trois. Dans le dernier cas les trois systèmes binaires qui composent le système ternaire présenteraient tous trois un maximum de pression. On peut toutefois imaginer une extension par laquelle le deuxième et le troisième côté ne sont jamais coupés en deux points, — il y en a même une où aucun côté ne présente l'intersection double; cela arrive notamment quand la courbe fermée, en s'étendant et en se déformant, atteint d'abord un des sommets. Dans ce cas le système ternaire présente un maximum de pression sans qu'il en soit de même des systèmes binaires. La possibilité de ces cas résultera probablement de l'examen des conditions nécessaires pour l'existence d'un minimum de température critique. Je ne m'en occuperai pas pour le moment.

Entre les deux anneaux dont se compose la projection de la ligne connodale sur le plan xy est située la projection, également fermée, des points doubles. La courbe qui, dans le cas traité p. 356, ne se composait que d'une seule branche dans le triangle AOB, se compose maintenant de deux branches dans ce triangle. A un point de vue théorique elle se composera toujours de deux branches, mais pour l'examen de la surface ζ nous n'avons besoin de connaître que la portion intérieure au triangle. Lorsque p atteint la valeur du maximum de pression dont nous venons de parler, l'anneau des points doubles se réduit également à un seul point, notamment le même où se concentrent les deux anneaux de la courbe connodale.

Nous allons pour un moment avoir recours à des considérations moléculaires théoriques pour déduire quelques propriétés du lieu géométri-

que des points doubles; nous pouvons mettre l'équation de la page 357 sous la forme:

$$log \frac{p_{cr}}{p} = f\left(\frac{T_{cr}}{T} - 1\right).$$

Dans cette équation, qui est approchée, nous posons $f = Cte$ et $p_{cr} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ et $\frac{T_{cr}}{273} = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$.

Nous obtenons par différentiation, T restant constant,

$$\frac{dp}{p} = \left(\frac{da}{a} - 2\frac{db}{b}\right) - f\frac{T_{cr}}{T}\left(\frac{da}{a} - \frac{db}{b}\right)$$

ou bien

$$\frac{dp}{p} = \left(f\frac{T_{cr}}{T} - 2\right)\frac{db}{b} - \left(f\frac{T_{cr}}{T} - 1\right)\frac{da}{a}.$$

Maintenant p constant, nous trouvons la condition

$$\frac{\frac{da}{a}}{\frac{db}{b}} = \frac{f\frac{T_{cr}}{T} - 2}{f\frac{T_{cr}}{T} - 1}.$$

Lorsque T va en diminuant, la valeur du second membre devient 1 à la limite, de sorte que:

$$\frac{1}{a}\left(\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{dy}{dx}\frac{\partial a}{\partial y}\right) = \frac{1}{b}\left(\frac{\partial b}{\partial x} + \frac{dy}{dx}\frac{\partial b}{\partial y}\right),$$

d'où l'on déduit comme projection de la ligne des pressions de coïncidence, à des températures très basses,

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial x} - \frac{1}{b}\frac{\partial b}{\partial x}}{\frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial y} - \frac{1}{b}\frac{\partial b}{\partial y}}$$

ou bien

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\dfrac{\partial \frac{a}{b}}{\partial x}}{\dfrac{\partial \frac{a}{b}}{\partial y}}.$$

Pour que $\frac{dy}{dx}$ soit indéterminé, comme c'est le cas lorsque le lieu géométrique se réduit à un point, il faut que $\frac{\partial \frac{a}{b}}{\partial x} = 0$ et $\frac{\partial \frac{a}{b}}{\partial y} = 0$. Cela veut dire que $\frac{a}{b}$ et T_{cr} doivent présenter un minimum. Nous arrivons ainsi, pour un système ternaire, au résultat que j'ai obtenu antérieurement pour un système binaire, également dans le cas limite de températures très basses.

Si nous ne considérons pas le cas limite, qui correspondrait à $T = 0$, mais si nous donnons à T une certaine valeur, nous trouvons

$$d\frac{a}{b} = -\frac{1}{f\frac{T_{cr}}{T} - 1} \frac{a}{b} \frac{db}{b},$$

d'où résulte que pour la pression maxima à la température T les valeurs de x et y sont déterminées par les deux équations suivantes:

$$\frac{\partial \frac{a}{b}}{\partial x} = -\frac{1}{f\frac{T_{cr}}{T} - 1} \frac{a}{b} \frac{1}{b} \frac{\partial b}{\partial x}$$

et

$$\frac{\partial \frac{a}{b}}{\partial y} = -\frac{1}{f\frac{T_{cr}}{T} - 1} \frac{a}{b} \frac{1}{b} \frac{\partial b}{\partial y}.$$

Si nous supposons que b diminue avec x, il faut que $\frac{a}{b}$ augmente avec x; s'il est donc question d'un minimum, comme c'est le cas ici, il

faut que $\frac{a}{b}$ ait dépassé ce minimum. On voit ainsi que le point pour lequel la pression de coïncidence est un maximum, où l'on observe donc l'égalité de composition des phases liquide et vapeur, est situé plus près des composantes dont les molécules sont les plus petites que le point qui représente le mélange à température critique minimum — et cette différence est d'autant plus prononcée que la température devient plus élevée.

Dans le cas où T_{cr}, considéré comme fonction de x et y, peut être représenté approximativement par un plan (voir Cont. II, p. 153), nous trouvons $\frac{dy}{dx} = Cte$, de sorte que la ligne des points doubles sous pression constante devient une droite.

Relation entre le volume, la composition et la température pour des phases coexistantes d'un système ternaire.

Dans la fig. 2 j'ai représenté par la ligne $ABPRB'A'$ la projection, dans le diagramme xv, de la ligne connodale sur la surface ψ, pour un système binaire à température constante. On peut aussi considérer cette ligne comme donnant la relation entre le volume moléculaire et la composition d'un mélange binaire à température donnée. Si la température avait été prise plus basse, cette ligne se serait composée de deux branches isolées, représentant l'une les volumes liquides, l'autre les volumes gazeux. Considérons un troisième axe, un axe des y, et dans le plan oyv une pareille ligne pour un mélange binaire formé par la première et la troisième composante. Représentons encore, pour chaque point du triangle rectangle du plan oxy, les volumes sous lequels un mélange, représenté par ce point, perd son homogénéité ou la reprend par augmentation de pression; nous obtenons ainsi une surface qui, à de basses températures, se compose de deux nappes isolées, mais dont les deux nappes se raccordent à des températures plus ou moins élevées, par exemple au-dessus de la température critique de l'une des composantes.

Par élévation de T la forme de cette surface se modifie de telle manière que la nouvelle surface est toute entière enfermée par celle de température plus basse. Il en est du moins ainsi lorsque les substances sont



sans action chimique l'une sur l'autre, et se composent chacune de molécules invariables, c. à d. ne présentent pas d'association en groupements atomiques plus complexes.

Dans ma Cont. II, p. 101, j'ai mis sous forme d'équation différentielle la relation entre v, x et T. Pour une système ternaire nous pouvons de même trouver l'équation différentielle qui exprime la relation entre v, x, y et T.

Si nous distinguons les deux phases par les indices 1 et 2, la coexistence des deux phases est exprimée par les égalités suivantes:

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_1 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_2$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_2$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_1 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_2$$

et

$$\psi_1 - v_1\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_1 - x_1\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_1 - y_1\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_1 = \psi_2 - v_2\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_2 - x_2\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_2 - y_2\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_2$$

où $\frac{\partial\psi}{\partial v}$ signifie $\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_{xyT}$ etc.

Si la composition de la première phase est donnée, donc aussi x_1 et y_1, les quatre équations précédentes déterminent les grandeurs v_1, x_2, y_2 et v_2, donc aussi les propriétés de la phase coexistante. Pour pouvoir effectuer les calculs nous devrions connaître toutes ces équations, ce qui exigerait la connaissance de l'équation d'état. D'ailleurs, si nous faisions usage de cette dernière, les expressions deviendraient tellement compliquées que la résolution des équations serait impraticable. Mais l'équation différentielle nous permet déjà de tirer certaines conclusions qui ne sont pas sans importance, sans qu'il soit pour cela nécessaire de connaître toutes les grandeurs qui y entrent. De la même manière que nous avons opéré pour un système binaire dans Cont. II, p. 102, nous trouvons pour un système ternaire:

$$(v_2-v_1)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}dv_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1\partial x_1}dx_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1\partial y_1}dy_1\right\}+$$

$$+(x_2-x_1)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1\partial x_1}dv_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}dx_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1\partial x_1}dy_1\right\}+$$

$$+(y_2-y_1)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1\partial y_1}dv_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial y_1}dx_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}\right\}+(\varepsilon_{21})_v\frac{dT}{T}=0. \qquad (1)$$

Pour des substances normales la grandeur $(\varepsilon_{21})_v$ est négative (*loc. cit.*, p. 104).

Si nous maintenons provisoirement T constant et que nous cherchons les propriétés d'une des surfaces dont nous venons de parler, nous déduisons la règle suivante pour la position de la ligne qui joint deux phases coexistantes. Imaginons sur la nappe liquide un point v_1, x_1, y_1, et demandons la direction de la droite qui joint la phase liquide ainsi considérée avec la phase coexistante, c. à d. cherchons des grandeurs proportionnelles à v_2-v_1, x_2-x_1 et y_2-y_1.

Avec le point 1 comme centre nous décrivons une surface du second degré:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}v^2+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}x^2+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}y^2+2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial v_1}xv+$$
$$+2\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1\partial v_1}yv+2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial y_1}xy=C. \qquad (2)$$

Si nous coupons cette surface par le plan tangent à la nappe liquide, la direction de la droite qui joint les deux noeuds sera conjuguée à la section commune du plan tangent et de la surface du second degré. En effet, le lieu géométrique des milieux des cordes dont λ, μ et ν sont les cosinus directeurs est donné par

$$\lambda\frac{\partial f}{\partial v}+\mu\frac{\partial f}{\partial x}+\nu\frac{\partial f}{\partial y}=0,$$

et cette équation conduit à (1) si nous posons $dT=0$ dans l'équation (1) et si nous remplaçons v, x et y par dv, dx et dy, c. à d. si ce plan diamétral est tangent à la surface v, x, y que nous considérons.

Vu la grande importance qu'a la surface représentée par (2) pour l'étude des équilibres dans les systèmes ternaires, je la considérerai de plus près.

Pour qu'une quantité déterminée de matière, de composition ternaire, soit en équilibre dans un volume déterminé à une température donnée, il faut qu'en tous les points de cet espace les expressions $\frac{\partial\psi}{\partial v}$, $\frac{\partial\psi}{\partial x}$, $\frac{\partial\psi}{\partial y}$ et $\psi - v\frac{\partial\psi}{\partial v} - x\frac{\partial\psi}{\partial x} - y\frac{\partial\psi}{\partial y}$ aient la même valeur. Tel est le cas pour une phase homogène. Si l'on distribue donc la quantité donnée de matière uniformément à travers l'espace, l'équilibre sera atteint. Mais pour que cet état puisse être obtenu il faut qu'il satisfasse à la condition de stabilité. Or, le principe qui dit que ψ doit être un minimum nous apprend que cette condition de stabilité est [1]:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}dv^2 + \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}dx^2 + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}dy^2 + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}dx\,dv + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v}dy\,dv + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y}dx\,dy > 0.$$

Cette condition peut encore être mise sous la forme suivante [2]:

$$\frac{1}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}dv + \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}dx + \frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v}dy\right\}^2 + \left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}\right\}dx^2 + \left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}\right\}dy^2 + 2\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y} - \frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}\right\}dx\,dy > 0. \quad (3)$$

Or, il résulte de

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_{pTy} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{vTy}$$

que

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_{pTy} = \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)_{vTy} + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)_{Ty}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pTy},$$

et de

---

[1]) La déduction de cette condition de stabilité a été donnée pour un système binaire dans *Cont.* II, p. 8, et antérieurement dans Théor. Mol., *Arch. Néerl.*, (1), 24.

[2]) Voir ces *Archives*, (2), 2, 73.

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right) = -p$$

que

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v\partial x} + \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\frac{dv}{dx_p}\right) = 0.$$

Il s'ensuit que

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)_{pTy} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}.$$

De même nous trouvons

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\right)_{pTx} = \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}$$

et

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}\right)_{pT} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y} - \frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}.$$

La condition (3) peut donc s'écrire sous la forme:

$$\frac{1}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}dv + \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}dx + \frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v}dy\right\}^2 + \frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}dx^2 + \frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}dy^2 + 2\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}dx\,dy > 0$$

ou bien

$$\frac{1}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}dv + \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}dx + \frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v}dy\right\}^2 + \frac{1}{\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}}\left\{\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}dx + \frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}dy\right\}^2 + dy^2\left\{\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}\right)^2}{\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}}\right\} > 0.$$

Pour que cette équation soit satisfaite par un système quelconque de valeurs de dv, dx et dy, il faut que

$$1^\circ.\ \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} > 0, \quad 2^\circ.\ \frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} > 0 \quad \text{et} \quad 3^\circ.\ \frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}\right)^2 > 0.$$

L'expression sous 3°, ou bien

$$\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2\right\}\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v}\right)^2\right\} - \\ - \left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y}\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} - \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v}\right\}^2 > 0,$$

peut encore prendre la forme

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} \times \begin{vmatrix} \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} & \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v} & \frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v} \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v} & \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y} \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial v} & \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} \end{vmatrix} > 0. \qquad (4)$$

Nous savons d'après la théorie des surfaces du second degré que, s'il existe entre les coefficients une relation du genre de l'équation (4), la surface est un ellipsoïde. Puisque des phases coexistantes sont évidemment stables, la surface (2) est un ellipsoïde réel pour C positif.

Par la droite qui joint les phases coexistantes nous allons mener un plan, qui coupe le plan tangent à la surface v, x, y suivant une droite et la surface de stabilité suivant une ellipse; alors les directions de la ligne des noeuds et de la droite d'intersection dont nous venons de parler sont conjuguées par rapport à la section elliptique. De même les projections de ces deux droites sur un plan quelconque sont conjuguées par rapport à la projection de l'ellipse sur ce même plan. Si nous donnons au plan auxiliaire une position telle que

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}dv + \frac{\partial^2\psi}{\partial x\, dv}dx + \frac{\partial^2\psi}{\partial y\, dv}dy = 0$$

ou, ce qui revient au même, $p = Cte$, le coefficient de $v_2 - v_1$ dans (1) est nul, et il nous reste après élimination de dv_1:

$$(x_2 - x_1)\left\{\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} dx_1 + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1 \partial y_1} dy_1\right\} + \\ + (y_2 - y_1)\left\{\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1 \partial y_1} dx_1 + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y_1^2} dy_1\right\} = 0. \quad (5)$$

On voit ainsi que la projection sur le plan xy de la droite qui joint les phases coexistantes est conjuguée à la projection sur ce plan de l'intersection du plan tangent, donné par $p = Cte$, par rapport à la projection de l'ellipse d'intersection avec la surface de stabilité. Telle est la proposition que j'ai démontrée sous une autre forme dans ces *Archives*, l. c. p. 76.

En donnant au plan une position telle que

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} dv + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} dy = 0,$$

ou bien $\frac{\partial \psi}{\partial v} = Cte$, on pourrait déduire une équation analogue à (5) pour le plan y, v; et de même une équation pour le plan x, v en choisissant le plan de telle manière que

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial v} dv + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} dx + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} dy = 0$$

ou $\frac{\partial \psi}{\partial y} = Cte$.

Si nous considérons des volumes compris entre les limites de la surface considérée x, v, y, que nous appellerons dorénavant *surface de coexistence*, une phase homogène, comprise dans un pareil volume, sera stable aussi longtemps que

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} > 0 \text{ et } \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)^2}{\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}} > 0.$$

A mesure que nous nous écartons davantage des parois de la surface

de coexistence, nous nous rapprochons des volumes pour lesquels $\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$.

La surface où $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ remplace, pour un système ternaire, la ligne que j'ai représentée par CKC' (fig. 2) pour un système binaire.

Mais la stabilité cesse bien avant que nous ayons atteint les volumes où $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$. Pour ces volumes nous avons en effet $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = -\infty$, et la stabilité exige que cette dérivée soit positive. L'expression $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}}$ aussi devient $= -\infty$ pour ces volumes, alors que la stabilité exige non seulement qu'elle soit positive, mais même que sa valeur soit telle que

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} > \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)^2.$$

On voit donc que les limites de stabilité deviennent plus étroites à mesure que le nombre des composantes augmente. Pour une substance simple une phase est stable aussi longtemps que

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} > 0.$$

Pour un système binaire il faut que:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} > \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}$$

et pour un système ternaire

$$\left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}\right\}\left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}}\right\} > \left\{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial v}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}}\right\}^2 \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}}.$$

On voit ainsi que le passage des phases stables aux phases instables s'effectue par

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} > 0,\quad \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}} > 0,\quad \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}} > 0$$

et

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}, & \frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}, & \frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial v} \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial v\,\partial x}, & \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}, & \frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial x} \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial v\,\partial y}, & \frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y}, & \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} \end{vmatrix} = 0. \qquad (6)$$

La surface représentée par (6) remplit, pour un système ternaire, le même rôle que la ligne spinodale pour un système binaire; elle établit notamment la limite entre les phases stables et labiles. Cette surface doit donc couper les parois du prisme décrit sur le triangle oxy suivant les lignes spinodales des trois systèmes binaires qui composent le système ternaire. Aussi déduisons-nous de l'équation (6), écrite sous la forme

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y}\right)^2 - \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial v}\right)^2 - \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2 +$$
$$+ 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y}\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial v} = 0,$$

en posant $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \infty$, comme c'est le cas dans le plan ovy,

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial v}\right)^2 = 0.$$

Mais, de même que la ligne spinodale pour un mélange binaire (figg. 7 et 8) peut avoir des points communs avec la ligne $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} = 0$, il se peut que les deux surfaces qui correspondent à ces lignes pour un système ternaire aient des points communs. Elles se touchent d'abord là où $\frac{\partial^2\psi}{\partial v\,\partial x}$ et $\frac{\partial^2\psi}{\partial v\,\partial y}$ sont nuls à la fois; en second lieu elles ont

des points communs dans les arêtes du prisme, c. à d. pour les substances pures. Enfin, de même que pour un système binaire les courbes spinodale et connodale ont un point commun, le point de plissement, de même les surfaces correspondantes pour un système ternaire peuvent avoir des points communs où elles sont tangentes l'une à l'autre. Si l'on a notamment pour la seconde phase: $v_2 = v_1 + dv_1$, $x_2 = x_1 + dx_1$ et $y_2 = y_1 + dy_1$, l'équation (1) devient:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}dv_1^2 + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}dx_1^2 + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}dy_1^2 + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1 \partial x_1}dv_1\, dx_1 + \\ + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1 \partial y_1}dv_1 dy_1 + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial y_1}dx_1\, dy_1 = 0$$

ou bien

$$\frac{\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}dv_1 + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial v_1}dx_1 + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_1 \partial v_1}dy_1\right\}^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}} +$$

$$+ \frac{\left\{\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial v_1}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}}\right]dx_1 + \left[\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial y_1} - \frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial v_1}\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1 \partial v_1}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}}\right]dy_1\right\}^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial v_1}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}}} +$$

$$+ dy_1^2\left\{\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1 \partial v_1}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}}\right] - \frac{\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1 \partial y_1} - \frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1 \partial x_1}\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1 \partial y_1}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}\right]^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} - \frac{\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_1 \partial v_1}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}}}\right\} = 0.$$

Comme $\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}dv_1 + \frac{\partial^2\psi}{\partial v_1 \partial x_1}dx_1 + \frac{\partial^2\psi}{\partial v_1 \partial y_1}dy_1 = -dp$, que le numérateur du second terme est égal à $d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_p$, et que p et $\frac{\partial\zeta}{\partial x}$ ont la même

valeur pour deux phases coexistantes, il est impossible de satisfaire à cette équation sans que le coefficient de dy_1^2 soit nul. Ainsi que nous l'avons vu tantôt, on peut tirer de ce coefficient les caractères de la limite des phases stables et instables, de sorte que les surfaces de coexistence et spinodale ont un élément commun.

En général, ces deux surfaces ne se toucheront pas seulement en *un* point, mais présenteront une série continue de points de contact, donc une courbe suivant laquelle la surface de coexistence enveloppe la surface spinodale. Nous avons déjà parlé de ce dernier cas précédemment, quand nous avons considéré les conditions de plissement de divers mélanges à la même température et sous diverses pressions. Le cas où il n'y a qu'un seul point de contact s'observe lorsqu'il est possible de former un mélange de trois composantes pour lequel T_{cr} est un minimum. Mais, avant de faire la discussion de ces cas particuliers et d'autres du même genre, il est peut-être recommandable d'attendre qu'une étude expérimentale les ait mis en lumière.

Si, par élévation de température, la surface de coexistence s'est rétrécie au point de ne plus couvrir le triangle oxy tout entier, il y a moyen d'y mener un cylindre tangent perpendiculaire au plan xy. Tous les points où ce cylindre touche la surface de coexistence représentent des mélanges dans l'état du point de contact critique. Un point de plissement ne sera jamais situé sur ce contour apparent du plan de coexistence, si ce n'est dans des cas très particuliers. En effet, comme les génératrices de ce cylindre de contact sont parallèles à l'axe des volumes et que p doit être le même pour deux phases qui coïncident avec un point de plissement, on aurait dans un pareil cas

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} = 0.$$

Pour que ni $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}$ ni $\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}$ ne deviennent négatifs, il faut que $\frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial v}$ et $\frac{\partial^2\psi}{\partial y \partial v}$ s'annullent. Un pareil mélange doit donc se comporter comme une substance simple jusque dans l'état critique. Une pareille circonstance a été examinée pour une substance binaire dans *Cont.* II, p. 116. Les points de plissement sont donc situés ou bien sur la nappe liquide, ou bien sur la nappe vapeur de la surface de coexistence. Dans le premier cas, tous les mélanges représentés par des points du plan xy, situés

entre l'intersection du cylindre de contact et la projection de la courbe des points de plissement, présentent la condensation rétrograde de première espèce. Si les points de plissement sont situés sur la nappe vapeur, ces mêmes mélanges présentent la c. r. II.

La grandeur $(\varepsilon_{21})_v$, qui multiplie l'expression $\frac{dT}{T}$ dans l'équation (1), est négative pour des substances normales. Elle représente (*Cont.* II, pp. 101 et suivv.) la perte d'énergie, par molécule-gramme de la deuxième phase, qui accompagne le mélange homogène, dans un espace donné, d'une quantité finie de la première phase avec une quantité infiniment petite de la seconde, le volume et la température restant d'ailleurs constants; c'est donc aussi la quantité de chaleur mise en liberté dans ces conditions. Si l'on préfère renverser le processus, c'est la quantité de chaleur absorbée, par molécule-gramme de la deuxième phase, pendant la séparation, à volume et température constants, d'un mélange homogène en deux phases, lorsque la quantité qui se forme de la seconde phase est infiniment petite par rapport à celle de la première.

J'ai prouvé l. c. que si l'attraction donne lieu à une pression moléculaire de la forme $\frac{a}{v^2}$, aussi bien quand a est une fonction de la température que quand il en est indépendant, $(\varepsilon_{21})_v$ est certainement négatif et qu'il y a donc *gain d'énergie* quand par le processus en question deux phases séparées se fondent en une seule, homogène. Dans le tome de ces *Archives* dédié à M. LORENTZ, j'ai prouvé par des calculs de coefficients de compressibilité que pour une substance simple la valeur trouvée pour $(\varepsilon_{21})_v$ (*Cont.* II, p. 104):

$$(\varepsilon_{21})_v = -v_2 (K_1 + K_2 - 2 K_{12})$$

conduit à des conséquences exactes.

La conclusion que par élévation de température la surface de coexistence se rétrécit, conclusion qui n'est vraie que si $(\varepsilon_{21})_v$ est négatif, est contredite par l'expérience par l'eau au-dessous de 4°, et ne sera certainement pas toujours confirmée par de faibles solutions aqueuses au-dessous de cette température. Mais pour aucune autre substance, même celles que l'on sait être anormales, on n'a pu constater avec certitude d'écart à cette conclusion. J'ai cependant fait voir l. c. que pour des substances en voie d'association il y a une cause qui pourrait rendre

$(\varepsilon_{21})_v$ positif. La grande rareté des exceptions à la règle que $(\varepsilon_{21})_v$ doit être négatif a fait que plus d'une fois je me suis demandé si la manière de concevoir le mélange, notamment comme une solution dans une substance qui, à l'état liquide, est constituée par des molécules plus complexes qu'à l'état gazeux, suffit pour rendre compte de la condition

$$(\varepsilon_{21})_v > 0;$$

la conclusion à laquelle m'ont conduit mes reflexions est que, dans ce cas d'exception de l'eau au-dessous de 4°, il doit y avoir encore d'autres raisons, inconnues jusqu'ici, et que l'association du dissolvant ne suffit pas pour faire passer $(\varepsilon_{21})_v$ d'une valeur négative à une valeur positive.

Considérons d'un peu plus près le processus pour lequel $(\varepsilon_{21})_v$ représente la perte d'énergie. Chez une substance simple ce processus peut être effectué en deux étapes. Dans un certain volume et à température constante nous avons une certaine phase, liquide p. ex., qui remplit le volume tout entier, à l'exception d'une très petite partie occupée par la vapeur coexistante. Commençons par condenser cette partie gazeuse. Pour une substance simple nous pouvons nous imaginer que cette condensation s'opère complètement dans l'état de la phase liquide présente. Après la condensation, le volume initial n'est plus complètement rempli; mais nous nous figurons maintenant une dilatation uniforme de toute la masse, dilatation par laquelle on revient au volume primitif. Pendant la première partie de l'opération la substance perd une certaine quantité positive d'énergie; si nous représentons par m le nombre de molécules-grammes que contient la phase vapeur, cette quantité est égale à m fois la chaleur latente de vaporisation. Dans la seconde partie il y a *gain* d'énergie. La perte est égale à $m(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$ et le gain peut être représenté par

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1}\right) \times m(v_2 - v_1).$$

La perte totale est donc

$$m\left\{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1}\right)\right\},$$

et cette expression s'accorde parfaitement avec l'expression générale de $(\varepsilon_{21})_v$:

$$\varepsilon_2-\varepsilon_1-(v_2-v_1)\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v_1}\right)-(x_2-x_1)\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_1}\right)-(y_2-y_1)\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial y_1}\right),$$

où l'on pose x_2, x_1, y_2 et y_1 égaux à 0.

Pour des substances dont la cohésion conduit à une pression moléculaire, on a

$$\varepsilon_2-\varepsilon_1=a\left(\frac{1}{v_1}-\frac{1}{v_2}\right) \text{ et } (v_2-v_1)\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v_1}\right)=a\,\frac{v_2-v_1}{v_1{}^2}.$$

On déduit de là que $(v_2-v_1)\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial v_1}=\dfrac{v_2}{v_1}(\varepsilon_2-\varepsilon_1)$, de sorte que le gain d'énergie pendant la seconde partie de l'opération dépasse de beaucoup la perte pendant la première.

L'hypothèse de l'association de la substance rendrait l'expression $\varepsilon_2-\varepsilon_1$ plus grande que $a\left(\dfrac{1}{v_1}-\dfrac{1}{v_2}\right)$, mais cette expression représenterait encore toujours la chaleur latente interne. Or, même dans le cas de l'eau, la valeur de cette chaleur latente ne diffère pas tellement de ce qu'elle serait pour une substance normale qu'elle puisse rendre compte d'un changement de signe de $(\varepsilon_{21})_v$. Nous voyons ainsi que la cause de la valeur positive de $(\varepsilon_{21})_v$ pour l'eau à 4° ne doit pas être cherchée dans $\varepsilon_2-\varepsilon_1$, mais dans la seconde partie, c. à d. dans $\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial v_1}(v_2-v_1)$. Comme $\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial v_1}=T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v-p$, et que $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ est négatif dans ces circonstances, $(\varepsilon_{21})_v$ se compose de deux parties dont chacune est positive. On voit ainsi que l'eau au-dessous de 4° est une substance qui perd de l'énergie par dilatation isothermique. Bien que la cohésion soit considérable, cette eau se comporte à ce point de vue comme si les particules se repoussaient mutuellement. Mais il est certain que cette répulsion n'est qu'apparente, de sorte qu'à mon avis cette perte d'énergie ne peut s'expliquer qu'en admettant que dans ce cas une *dilatation* augmente le degré de complexité des molécules; et cette hypothèse conduit à son tour à cette autre, qu' au-dessous de 4° les molécules d'eau, en s'associant pour former des groupes plus compliqués, occupent un plus grand volume.

Pour un mélange, soit binaire soit ternaire, le processus pour lequel $(\varepsilon_{21})_v$ représente la perte d'énergie pourrait être décomposé en trois

opérations. Entre les deux, mentionnées pour une substance simple, on en devrait notamment intercaler une troisième: le mélange homogène de la première phase avec la deuxième phase condensée; mais le changement d'énergie qui accompagne ce mélange peut être considéré comme petit, même par rapport à $\varepsilon_2-\varepsilon_1$. Je n'ai pas voulu passer sur ces développements, afin de rendre plus évident encore que $(\varepsilon_{21})_v < 0$ est la règle. C'est à l'expérience de découvrir les cas où cette règle est en défaut.

La relation entre le signe de $(\varepsilon_{21})_v$ et la façon dont se déplace la surface de coexistence par augmentation de température se déduit de l'équation (1):

$$(v_2-v_1)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}dv_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1\partial x_1}dx_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1\partial y_1}dy_1\right\}+$$
$$+(x_2-x_1)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1\partial x_1}dv_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}dx_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1\partial x_1}dy_1\right\}+$$
$$+(y_2-y_1)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1\partial y_1}dv_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial y_1}dx_1+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}dy_1\right\}=-(\varepsilon_{21})_v\frac{dT}{T}.$$

Aussi longtemps que T reste constant, dx_1, dy_1 et dv_1 représentent les projections d'un élément situé dans la surface de coexistence. Mais, s'il y a un dT, ces grandeurs signifient les projections d'un élément de droite qui joint un point de la surface primitivement choisie avec un point de la surface suivante. Choisissons ce second point de telle manière qu'il soit situé entre les deux noeuds et sur leur droite de jonction, de sorte que

$$\frac{dv_1}{v_2-v_1}=\frac{dx_1}{x_2-x_1}=\frac{dy_1}{y_2-y_1}=\frac{1}{\lambda},$$

λ étant une grandeur positive. Alors le premier membre est positif en vertu de la stabilité des phases de la surface de coexistence. Si maintenant $(\varepsilon_{21})_v$ est négatif, dT est positif et la nouvelle surface, qui est enveloppée par la précédente, se rapporte à des valeurs plus élevées de T. Si $(\varepsilon_{21})_v$ était par hasard nul au point considéré, ce point ne se déplacerait pas par changement de température. Les points pour lesquels $(\varepsilon_{21})_v$ serait positif s'éloigneraient de la deuxième phase par augmentation de température. Il va de soi que ces remarques contiennent comme cas particulier les propriétés connues de la courbe limite pour une

substance simple. Si nous avons un système ternaire dont l'eau au-dessous de 4° est une des composantes, on doit trouver sur la surface de coexistence, dans le voisinage du point qui représente l'eau pure, une courbe qui n'a plus la propriété de se rétrécir par élévation de T.

Il est aisé de se faire une idée du changement graduel que les surfaces de coexistence, et les autres surfaces qui s'y rapportent, subissent par augmentation de température, dans le cas où la température critique des mélanges des trois composantes varie constamment dans le même sens, par l'addition de la deuxième ou de la troisième composante. D'après notre équation d'état cela veut dire que $\frac{d\frac{a}{b}}{dx}$ a toujours le même signe, de même que $\frac{d\frac{a}{b}}{dy}$. Supposons que $(T_{cr})_y < (T_{cr})_x < (T_{cr})_o$; alors les trois surfaces: surface de coexistence, surface spinodale et surface où $\frac{dp}{dv} = 0$, se composent de trois nappes séparées aussi longtemps que $T < (T_{cr})_y$. Si T est compris entre $(T_{cr})_y$ et $(T_{cr})_x$, les nappes liquide et vapeur se sont raccordées pour des mélanges dont la composition ne diffère pas considérablement de la troisième composante, et l'on peut tracer dans le triangle OXY une ligne séparant les mélanges qui sont séparables à cette température de ceux qui remplissent l'espace d'une manière homogène, sous n'importe quelle pression. Dans ce cas cette limite va d'un point sur OY vers un point de l'hypothénuse. Lorsque la température s'est élevée au-dessus de $(T_{cr})_x$, cette limite joint un point sur OX à un point sur OY, et se concentre au point O lorsque T est devenu égal à $(T_{cr})_o$. Cette courbe limite est la projection des points de contact d'un cylindre tangent, parallèle à l'axe des v, avec la surface de coexistence; elle nous apprend pour quels mélanges la température choisie est „température de contact critique.'' Pour découvrir une propriété de ces points de contact, nous allons poser dT, dx_1 et dy_1 égaux à zéro dans l'équation différentielle de la surface de coexistence; nous trouvons ainsi:

$$(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial v_1^2} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial v_1} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1 \partial v_1} = 0. \qquad (7)$$

Cette équation peut être mise sous la forme:

$$(v_2-v_1)-(x_2-x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_{p,y,T}-(y_2-y_1)\left(\frac{dv_1}{dy_1}\right)_{p,x,T}=0.$$

On y arrive en divisant par $\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1{}^2}$ et remarquant que, si y et T rest
constants,

$$dp=\frac{\partial p}{\partial v}dv+\frac{\partial p}{\partial x}dx$$

ou bien

$$0=\frac{\partial p}{\partial v}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p+\frac{\partial p}{\partial x}$$

ou encore

$$0=\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\left(\frac{dv}{dx}\right)_p+\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}.$$

De même

$$0=\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\left(\frac{dv}{dy}\right)_p+\frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial v}.$$

Mais sous cette forme (8) l'équation exprime cette propriété
phases de contact critique (pour un système binaire voir *Cont.*
p. 109), qu'en rendant homogène le mélange d'une quantité finie
cette phase et d'une quantité infiniment petite de la phase coexistan
T et p restant constants, on diminue le volume d'une quantité infinim
petite d'ordre supérieur au premier.

Ecrivons encore (7) sous la forme:

$$(v_2-v_1)\frac{\partial p}{\partial v_1}+(x_2-x_1)\frac{\partial p}{\partial x_1}+(y_2-y_1)\frac{\partial p}{\partial y_1}=0,$$

et prenons pour longueur de la droite qui joint les deux phases la gr
deur positive L; alors une phase dont la différence avec la phase
contact critique est donnée par les grandeurs dv_1, dx_1 et dy_1, telles q

$$\frac{dv_1}{v_2-v_1}=\frac{dx_1}{x_2-x_1}=\frac{dy_1}{y_2-y_1}=\frac{dl}{L},$$

ne présentera pas de différence de pression avec cette phase critiq
L'équation (9) peut en effet être mise sous la forme suivante, très simp

$$L\frac{dp}{dl}=0.$$

Si l'on mène donc une surface d'égale pression par une phase de contact critique, la droite de jonction des deux noeuds sera tangente à cette surface (pour un système binaire voir HARTMAN, *Versl. Kon. Akad.*, IX, p. 60).

Si les températures critiques ne satisfont pas à la condition précédente, divers autres cas sont encore possibles. S'il y avait p. ex. un mélange pour lequel T_{cr} serait un minimum, c. à d. s'il y avait, d'après notre équation d'état, un système de valeurs pour x et y, compris entre 0 et 1, pour lequel on aurait

$$\frac{d\frac{a}{b}}{dx} = 0$$

et

$$\frac{d\frac{a}{b}}{dy} = 0,$$

la fusion des deux nappes liquide et vapeur commencerait au milieu du triangle OXY.

Pour cette valeur minimum de T_{cr} les deux nappes de la surface de coexistence ne coïncident pas encore, mais bien celles de la surface pour laquelle $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$. Au point où cela a lieu il faut donc que

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 p}{\partial y \partial v} = 0.$$

De la circonstance que $\frac{\partial p}{\partial v}$ et $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$ sont simultanément nuls, nous concluons que la coïncidence des deux nappes se présente dans les conditions critiques ordinaires. Les deux autres équations $\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v} = 0$ et $\frac{\partial^2 p}{\partial y \partial v} = 0$ doivent être équivalentes à $\frac{\partial T_{cr}}{\partial x}$ et $\frac{\partial T_{cr}}{\partial y} = 0$, et cette équivalence résulte en effet immédiatement de notre équation d'état.

Ce n'est qu'à une température un peu plus élevée que les deux nappes de la surface de coexistence ont un point commun, commun d'ailleurs aux deux nappes de la surface spinodale; mais pour le moment nous ne nous occuperons pas des équations qui déterminent ce point. A une tempé-

rature un peu plus élevée encore on peut tracer à l'intérieur du trian
OXY une courbe fermée, contenant tous les points qui représentent
mélanges inséparables pour cette valeur de T; à mesure que T s'él
ce contour fermé s'élargit. Cette extension peut, comme nous l'av
déjà fait remarquer, s'effectuer de diverses façons.

Avant d'abandonner l'examen des propriétés générales de ces surfa
je ferai encore une remarque dont la portée est générale.

Imaginons un point situé sur la nappe liquide de la surface qui é
blit la limite entre les phases stables et instables. Mettons l'équation
cette surface sous la forme suivante:

$$f = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_p \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}\right)_p - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)_p^2 = 0.$$

Si x et y restent invariables mais que v augmente, nous pénétr
dans la région labile. Pour un tel point on a donc $\frac{\partial f}{\partial v} < 0$. Si n
différentions f par rapport à p, nous obtenons

$$\frac{\partial v}{\partial p}\frac{\partial f}{\partial v} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}\frac{\partial^3 \zeta}{\partial p \partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\frac{\partial^3 \zeta}{\partial p \partial y^2} - 2\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\frac{\partial^3 \zeta}{\partial p \partial x \partial y};$$

et comme $\frac{\partial f}{\partial v}$ est négatif, de même que $\frac{\partial v}{\partial p}$, nous pouvons écrire:

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_p + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\left(\frac{d^2 v}{dy^2}\right)_p - 2\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\left(\frac{d^2 v}{dx\,dy}\right)_p > 0. \quad ($$

N'oublions pas que $\frac{\partial \zeta}{\partial p} = v$.

Quand on a un pareil point sur la surface limite entre les pha
stables et instables, il y a un seul système de variations de v, x et y p
sentant quelque chose de particulier, notamment celui pour lequel
et $d\frac{\partial \zeta}{\partial x}$ sont nuls; pour ce système on a donc

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}dv + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}dx + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial v}dy = 0$$

et

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}dx + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}dy = 0.$$

On a alors en même temps

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} dx + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} dy = 0$$

ou

$$d \frac{\partial \zeta}{\partial y},$$

comme il résulte de la condition $f = 0$.

Pour ce système de variations:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} dv^2 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx^2 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} dy^2 + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} dx\, dv + \\ + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial v} dy\, dv + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} dx\, dy = 0.$$

Pour tout autre système la valeur du premier membre de cette équation est positive. Pour un système binaire ce système de variations de v et x est donné, sur la surface ψ, par l'élément de droite commun à la surface ψ et au plan tangent en un point de la ligne spinodale. Il y est en effet donné par l'isobare, c. à d. par la ligne $p = Cte$; car on a alors:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} dv + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} dx = 0,$$

d'où résulte, en rapport avec l'équation de la ligne spinodale:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v} dv + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx = 0.$$

A la direction de la droite pour laquelle les dv, dx et dy sont proportionnels aux cosinus des angles avec les axes, nous donnerons le nom de direction spinodale ou direction d'instabilité.

Appliquons maintenant l'inégalité (10) à cette direction d'instabilité; nous pouvons alors écrire cette inégalité:

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \frac{\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_p dx^2 + 2\left(\frac{d^2 v}{dx\, dy}\right)_p dx\, dy + \left(\frac{d^2 v}{dy^2}\right)_p dy^2}{dx^2} > 0.$$

La signification du signe positif du numérateur dans le premier membre est la suivante. Imaginons par le point en question une surface

$p = Cte$; sur cette surface, la courbe qui a en ce point la directi d'instabilité doit tourner sa convexité vers la surface pour laque $v = 0$. Dans un système binaire cela revient à dire que la ligne d'ég pression, passant par un point de la branche liquide de la ligne spi dale, tourne en ce point sa convexité vers l'axe des x (voyez p. fig. 8). Il résulte de là comme cas particulier qu'au point de plis ment, qui est situé sur la nappe liquide, aussi bien de la surface coexistence que de la surface spinodale, la courbe $p = Cte$, qui d'ailleurs la direction déterminée par la composition limite des de phases coexistantes, est convexe du côté du plan xy.

Si nous avions considéré un point sur la nappe vapeur de la surf spinodale, nous aurions eu $\frac{\partial f}{\partial v} > 0$; le signe $>$ aurait alors dû être re placé par $<$ et au lieu de „convexité", nous aurions dû lire „concavi (voir également fig. 8).

Dans quelques cas cependant on peut choisir le point sur la surf spinodale de telle manière que $\frac{\partial f}{\partial v} = 0$. Cela a lieu tout d'abord a points de contact de cette surface avec un cylindre tangent perpendi laire au plan xy. En ces points la ligne $p = Cte$ qui suit la directi d'instabilité présente un point d'inflexion. On l'observe en second l au point où se rencontrent les deux nappes de la surface de coexistence celles de la surface spinodale; là $\frac{\partial f}{\partial v}$, $\frac{\partial f}{\partial x}$ et $\frac{\partial f}{\partial y}$ s'annulent en même tem En ce point-là on a donc également

$$\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_p dx^2 + 2\left(\frac{d^2v}{dxdy}\right)_p dx\,dy + \left(\frac{d^2v}{dy^2}\right)_p dy^2 = 0.$$

Pour un système binaire cela signifie que l'isobare passant par point où un pli se segmente présente en ce point une inflexion.

Relation entre la pression, la composition et la température des phases coexistantes chez un système ternaire.

L'équation différentielle qui exprime, pour les phases coexistantes d'un système ternaire, la relation entre dp, dx_1, dy_1 et dT, je l'ai déjà donnée antérieurement [1]) sous la forme suivante:

$$v_{21}\,dp = W_{21}\frac{dT}{T} + \left\{(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^{\,2}} + (y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\,\partial y_1}\right\}dx_1 + \\ + \left\{(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\,\partial y_1} + (y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^{\,2}}\right\}dy_1. \qquad (11)$$

On peut la déduire de l'équation différentielle du plan de coexistence (équ. 1), par substitution de la valeur de dv_1 tirée de

$$-dp = \frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^{\,2}}dv_1 + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial v_1}dx_1 + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_1\,\partial v_1}dy_1 - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,x,y}dT.$$

Par cette substitution on obtient comme coefficient de dp:

$$-\frac{(v_2-v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^{\,2}} + (x_2-x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial v_1} + (y_2-y_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1\,\partial v_1}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^{\,2}}}$$

et comme coefficient de $\frac{dT}{T}$:

$$(\varepsilon_{21})_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \frac{(v_2-v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^{\,2}} + (x_2-x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\,\partial v_1} + (y_2-y_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1\,\partial v_1}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^{\,2}}}.$$

Abstraction faite du signe, le coefficient de dp est donc égal à

$$(v_2-v_1) - (x_2-x_1)\left(\frac{dv_1}{dx_1}\right)_p - (y_2-y_1)\left(\frac{dv_1}{dy_1}\right)_p.$$

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 2, 74.

De la même manière que nous l'avons fait pour un mélange binai dans *Cont.* II, p. 109, nous pouvons prouver que pour un mélan ternaire cette expression représente la diminution de volume par molécul gramme de la deuxième phase, quand cette dernière forme un mélan homogène avec la première, de telle sorte qu'après le mélange la masse s ramenée à la pression et à la température initiales, et dans le cas limi où la quantité de la seconde phase est infiniment petite par rapport à masse de la première. Je représente cette valeur limite par v_{21}.

Le coefficient de $\frac{dT}{T}$ peut maintenant s'écrire:

$$(\varepsilon_{21})_v + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v v_{21} = (\varepsilon_{21})_v + \left[p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)\right] v_{21}.$$

De même que nous l'avons fait pour un mélange binaire (*Cont.* I p. 110) nous pouvons prouver que, pour un système ternaire et mê pour un système composé d'un nombre quelconque de composant cette expression représente la quantité de chaleur mise en liberté penda le processus en question, par molécule-gramme de la deuxième pha Cette grandeur, nous la représenterons par le symbole W_{21}; de sorte q nous posons

$$mW_{21} = m(\varepsilon_{21})_v + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T m v_{21} + pmv_{21},$$

une équation que l'on obtient par l'application immédiate de la formu de thermodynamique:

$$dQ = d\varepsilon + pdv.$$

Pour pouvoir appliquer l'équ. (11), nous devons en tout premier li connaître les signes de v_{21} et W_{21}.

Pour le signe de v_{21} la règle est très simple. Si la première phase e donnée par un point sur la nappe liquide de la surface de coexistenc v_{21} est positif; s'il est situé sur la nappe vapeur, v_{21} est négatif, e comme nous l'avons déjà vu, $v_{21} = 0$ quand la première phase est repr sentée par un point du contour apparent de la surface de coexistenc c. à d. là où a lieu le passage de la nappe vapeur à la nappe liquid (Pour un système binaire, voir *Cont.* II, p. 126). C'est donc sur ce co tour apparent que s'opère le passage de v_{21} positif à v_{21} négatif. Il e vrai qu'au point de plissement on a aussi $v_{21} = 0$, mais là cette vale

nulle ne constitue pas un passage de positif à négatif; de part et d'autre du point de plissement v_{21} a le même signe, notamment positif quand le point de plissement est situé sur la nappe liquide et négatif dans le cas contraire. Au point de plissement on peut écrire pour v_{21}:

$$\tfrac{1}{2}\left\{(x_2-x_1)^2\frac{d^2v}{dx^2}_p+2(x_2-x_1)(y_2-y_1)\left(\frac{d^2v}{dxdy}\right)_p+(y_2-y_1)^2\left(\frac{d^2v}{dy^2}\right)_p\right\}$$

et dans le voisinage immédiat du point de plissement la valeur de v_{21} sera sensiblement la même. A la fin du chapitre précédent j'ai fait voir quel est le signe de cette dernière expression.

Ecrivant

$$v_{21}=\frac{(v_2-v_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}+(x_2-x_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial v_1}+(y_2-y_1)\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1\partial v_1}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}},$$

et représentant par dl un élément de la droite qui va de la première phase à la seconde, on obtient (p. 392.)

$$v_{21}=-L\frac{\frac{dp}{dl}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^2}}.$$

Si la première phase est donc un liquide [1]), p diminue quand on se déplace en droite ligne vers la phase coexistante, et inversement (voir e. a. fig. 2). Si les deux phases coexistantes sont situées sur la nappe liquide, cela doit donc être le cas aussi bien pour la phase 1 que pour la phase 2. Dans ce cas on a donc $v_{21}=v_{12}>0$. Et si les deux phases coexistantes sont placées sur le manteau vapeur, $v_{12}=v_{21}<0$.

Quant à W_{21}, c'est une quantité négative quand la première phase est située sur la nappe vapeur. Elle se compose dans ce cas de deux parties, savoir $(\varepsilon_{21})_v$ et $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v v_{21}$, toutes deux négatives. Même lorsque

[1]) Pour plus de simplicité je donnerai le nom de „phase liquide" à toute phase située sur la nappe des petits volumes. De même je donnerai le nom de „phase vapeur" à toute phase représentée par un point de la nappe des grands volumes.

la première phase est représentée par un point du contour apparent (po de contact critique) W_{21} est négatif. Alors $v_{21} = 0$ et $W_{21} = (\varepsilon_{2}$ donc négatif. Si le point de plissement était situé sur la nappe vape on aurait en ce point $W_{21} = 0$, mais encore une fois cette valeur n'eff tuerait pas le passage de négatif à positif. Pour des points de la nap liquide, W_{21} peut être négatif ou positif. Alors W_{21} se compose deux parties dont l'une est négative, l'autre positive. Le changem de signe peut avoir lieu entre le point de plissement et le point de c tact critique, ou en dehors de ces points. Sur cette surface nous av ainsi, à des températures T suffisamment élevées pour que la surf de coexistence ne recouvre plus le triangle OXY tout entier, les li géométriques suivants: 1°. le contour apparent, le long duquel $v_{21} =$ 2°. la série des points de plissement, située toute entière sur la nap liquide ou toute entière sur la nappe vapeur. Je ne parle pas pour moment du cas où cette série de points traverse le contour appar En ces points de plissement v_{21} et W_{21} s'annulent en même temps, m le rapport $\frac{W_{21}}{v_{21}}$ a une valeur finie que nous déterminerons tantôt. 3° série des points où $W_{21} = 0$. A mesure que la température s'élève surface de coexistence se rétrécit, et les trois lieux géométriques question se déplacent de telle façon qu'un point, dont les projecti données sont x_1 et y_1, est successivement situé sur le deuxième, ou troisième lieu géométrique, ou sur le contour apparent. Si T augme davantage, un point dont x_1 et y_1 sont les projections ne sera plus si sur une surface de coexistence, et un mélange dont telle est la com sition sera comparable à un gaz permanent.

Après ces considérations préliminaires je passe à la discussion l'équation (11).

A. Supposons que x_1 et y_1 restent constants; alors:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_1, y_1} = \frac{W_{21}}{v_{21}}.$$

Dans cette équation la grandeur p représente la dernière pression s laquelle un mélange de composition x_1 et y_1 est encore homogène. P une phase gazeuse une augmentation de pression à température consta produirait une condensation; pour une phase liquide une diminut

de pression entraînerait une vaporisation partielle. Cette équation, équivalente à celle de CLAPEYRON pour les composantes elles-mêmes, est identique pour un système ternaire et un système binaire, et prendrait la même forme pour un système plus compliqué encore. Pour l'allure de cette ligne p, T, je renvoie à ses propriétés chez un système binaire et je me contenterai de faire remarquer que ses points remarquables sont donnés par cette circonstance que W_{21} et v_{21} s'annullent, séparément ou simultanément. Si $v_{21} = 0$, $\frac{dp}{dT} = \infty$; si $W_{21} = 0$, p est un maximum. Si les deux valeurs sont nulles à la fois, ainsi que cela s'observe en un point de plissement, la valeur de $\frac{dp}{dT}$ prend une forme indéterminée, mais la situation du point de plissement permet déjà de déduire la vraie valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{pl}$. Si le point de plissement est placé sur la nappe vapeur, cette dérivée est positive parce que v_{21} et W_{21} sont tous deux négatifs, et d'autant plus grands que le point est plus rapproché du contour apparent. S'il est situé sur la nappe liquide, entre le bord et le lieu géométrique le long duquel $W_{21} = 0$, $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{pl}$ est négatif. Pour mettre la valeur de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{pl}$ sous forme analytique, on doit écrire:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{pl} = p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v_T} + \frac{(\varepsilon_{21})_v}{v_{21}}.$$

Pour

$$(\varepsilon_{21})_v = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - (v_2 - v_1)\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_1} - (x_2 - x_1)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} - (y_2 - y_1)\frac{d\varepsilon}{dy_1},$$

on écrira

$$2(\varepsilon_{21})_v = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v_1^2} dv_1^2 + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_1^2} dx_1^2 + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial y_1^2} dy_1^2 +$$

$$+ 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_1 \partial v_1} dx_1 dv_1 + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial y_1 \partial v_1} dy_1 dv_1 + 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_1 \partial y_1} dx_1 dy_1$$

et l'on écrira encore

$$v_{21} = \left(\frac{d^2 v}{dx_1^2}\right) dx_1^2 + 2\left(\frac{d^2 v}{dx_1 dy_1}\right) dx_1 dy_1 + \left(\frac{d^2 v}{dy_1^2}\right) dy_1^2.$$

Les grandeurs dv_1, dx_1 et dy_1, considérées comme valeurs limite v_2-v_1, x_2-x_1 et y_2-y_1 sont déterminées par les propriétés du p de plissement. Si dans l'expression $\frac{(\varepsilon_{21})_v}{v_{21}}$ on divise numérateur et d minateur par dx_1^2, la cause de l'indétermination de cette dériv disparu. Nous avons déjà prouvé que $(\varepsilon_{21})_v$ est toujours négatif, signe ne change pas si l'on divise par dx_1^2. Si le point de plissemen situé sur la nappe vapeur, nous avons déjà prouvé que le dénomina aussi est négatif. On a donc dans ce cas:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{pl} > \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v .$$

Si le point de plissement est sur la nappe liquide on a:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{pl} < \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v .$$

Entre les deux branches de la ligne p, T, on pourrait mener la l p, T des pressions de coïncidence. C'est la courbe de tension de va pour une substance simple. Vers le haut elle ne s'étend pas assez pour couper la courbe qui l'enveloppe; elle se termine au point crit où nous avons considéré le mélange comme inséparable. Ce n'est dans un seul cas que les trois lignes superposées ont un élément c mun, notamment quand le système ternaire se sépare en deux phas même composition. Si tel était encore le cas à la température criti le passage de la branche inférieure de la ligne p, T à la branche s rieure ne s'opérerait pas de façon continue, mais les deux branch termineraient de manière à avoir une tangente commune. Dans ce on aurait, d'après la loi des états correspondants, $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = f = 7$. I un système binaire ce cas a déjà été observé par MM. KUENEN et Qu

B. Posons $T = Cte$ dans l'équation (11); nous trouvons alors co relation entre dp, dx_1 et dy_1 à température constante:

$$v_{21}dp = \left\{(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2} + (y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1 \partial y_1}\right\} dx_1 +$$
$$+ \left\{(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1 \partial y_1} + (y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}\right\} dy_1 .$$

Pour un système binaire cette relation se réduit à :

$$v_{21}dp = (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1{}^2}dx_1 .$$

Nous admettrons comme connue cette propriété d'un système binaire qu'il existe deux lignes $p=f(x_1)$ et $p=f(x_2)$, dont la branche relative aux phases liquides est située au-dessus de celle qui correspond aux vapeurs. Les deux lignes partent du point qui donne la tension de vapeur de la première composante, et aboutissent au point correspondant de la deuxième composante, du moins aussi longtemps que la température est inférieure à la température critique de cette dernière. Si $T > (T_{cr})_2$ les deux branches se fusionnent de manière à ne plus former qu'une seule courbe continue.

Dans un système ternaire les lignes $p=f(x_1)$ et $p=f(x_2)$ sont remplacées par deux surfaces $p=f(x_1, y_1)$ et $p=f(x_2, y_2)$; en général nous nous servirons de l'indice 1 pour une phase liquide, et de 2 pour une phase vapeur. Ces deux surfaces s'étendent au-dessus du triangle rectangle OXY, et ont des points communs au-dessus des sommets de ce triangle. Ces ordonnées communes sont les tensions maxima des trois composantes, aussi longtemps du moins que $T < T_{cr}$ pour chacune d'elles. Il y a pourtant des cas où ces nappes ont encore d'autres points communs; cela arrive notamment pour les deux branches d'un système binaire quand il existe un maximum de tension de vapeur. Mais pour le moment nous ne considérerons pas un pareil cas. Si $T > T_{cr}$ pour une seule des composantes, les deux nappes de la surface p ne s'étendent plus au-dessus du triangle rectangle tout entier, mais elles se sont raccordées de manière à former une seule surface continue.

Les propriétés de ces deux nappes de la surface p sont exprimées par (12) sous la forme d'une équation différentielle, et nous passons maintenant à la déduction des principales de ces propriétés. Pour un système binaire les propriétés des deux lignes de tension sont déjà très nombreuses. Pour un système ternaire elles seront évidemment bien plus nombreuses encore, et nous trouverons même certaines propriétés dont l'analogue n'existe pas chez les systèmes binaires Plus d'une propriété des courbes de tension chez un système binaire peut immédiatement être étendue aux surfaces de tension d'un système ternaire. Ces propriétés là, nous pourrions les passer sous silence puisque nous admettons comme connues les propriétés pour un système binaire Je m'occuperai donc surtout

des propriétés qui appartiennent à un système ternaire et non à système binaire. L'étude des systèmes ternaires m'a pourtant con à soumettre à un examen plus général certaines équations que j'ai données (*Cont.* II) pour un système binaire. Dans quelques cas ce vel examen m'a même permis de préciser davantage quelques-unes d équations et des grandeurs que l'on y rencontre. Dans un pareil c reviendrai sur ces propriétés; dans les autres je me contenterai de voyer à l'endroit où elles ont été traitées.

A un point de vue théorique, la relation entre p, x_1 et y_1 à temp ture donnée n'est pas plus importante que celle entre v_1, x_1 et y_1 o x_1 et y_1. Mais, de même que pour une substance simple la déterm tion expérimentale de la tension maxima a précédé de plusieurs an la détermination des densités, de même on peut s'attendre à ce que, un système ternaire, l'expérience s'occupe en premier lieu de la d mination de la pression, et que l'examen des densités des phases co tantes ne soit entrepris que plus tard. Pour un système binaire, j'ai d à la surface qui représente à toute température la relation ent pression et la composition le nom de „surface de saturation". Che système ternaire on pourrait donner à la surface, dont nous al étudier les propriétés, le nom de „surface de saturation à tempéra donnée". Là où il n'y a pas à craindre quelque malentendu, je par simplement de „surface de saturation".

Dans les considérations suivantes je supposerai le triangle (horizontal, et les pressions portées sur des droites verticales. Je re senterai par p_1, p_2 et p_3 les tensions maxima des trois composa et je supposerai toujours

$$p_1 < p_2 < p_3.$$

Si $T > T_{cr}$ pour une des composantes, la surface de satura n'aboutit plus au sommet correspondant, puisque la tension max correspondante n'existe plus.

a. Lignes d'égale pression.

Pour les lignes d'égale pression $dp = 0$, et l'équation (12) se rédu

$$\left\{(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial {x_1}^2} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1 \partial y_1}\right\} dx_1 +$$

$$+ \left\{(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1 \partial y_1} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2 \zeta}{\partial {y_1}^2}\right\} dy_1 = 0. \qquad ($$

La projection de ces lignes est évidemment la même que celle de la ligne connodale de la surface ζ, construite pour cette pression, et que nous avons discutée p. 357. Si p est choisi de telle manière que $p_1 < p < p_2$, les deux branches de cette projection coupent les deux côtés de l'angle droit. Si $p_2 < p < p_3$, elles coupent l'hypothénuse et le côté correspondant à la troisième composante. Si $p = p_2$, elles constituent deux lignes qui s'entrecoupent au sommet relatif à la deuxième composante. Pour trouver l'équation de ces lignes nous pourrions exprimer x_2 et y_2 en x_1 et y_1, si $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1{}^2}$, $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1 \partial y_1}$ et $\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1{}^2}$ étaient connus. Bien que cela ne soit pas complètement possible dans tous les cas, il y a néanmoins des cas où cette opération peut être effectuée à un degré de précision suffisant. Nous prendrons la peine de donner ici la discussion détaillée de ces grandeurs, pour n'avoir pas à y revenir à propos des problèmes suivants.

Nous avons mis (p. 344) la valeur de ζ sous la forme

$$\zeta = MRT\{(1-x-y)\log(1-x-y) + x\log x + y\log y\} + pv - \int p dv,$$

où nous avons négligé une fonction linéaire de x et y, comme étant sans influence sur les phénomènes d'équilibre.

Cette expression se compose donc d'une fonction pure de x et y, et d'une seconde partie qui satisfait à la propriété connue:

$$(d\zeta)_{xyT} = vdp.$$

Cette seconde partie n'est connue que si l'on connaît l'équation d'état, et je l'ai représentée graphiquement fig. 1 en me servant uniquement du principe de continuité. Supposons donc que cette grandeur ait été construite pour toutes les valeurs de p et pour tout mélange, c. à d. pour toute valeur de x et y; nous étendrons d'ailleurs le principe de continuité en admettant que toute variation continue de x et y entraîne une variation continue de l'équation d'état. Si p reste constant, cette grandeur constitue une fonction auxiliaire de x et y, dont toutes les propriétés doivent être connues si nous voulons répondre à toutes les questions relatives à l'équilibre d'un système binaire ou ternaire ou même plus compliqué encore. Ainsi que je viens de le dire, cette grandeur est connue dès que l'on connaît l'équation d'état. On voit

donc combien est absurde l'opinion assez répandue que la connaissa de l'équation d'état n'est pas nécessaire pour l'étude de l'equilibr ces systèmes. Elle serait nécessaire pour l'équilibre d'un corps sim mais pour des systèmes complexes on pourrait s'en passer! J'ai intro cette grandeur auxiliaire déjà antérieurement (voir e. a. *Cont.* II 147), et dorénavant je la représenterai par μ après l'avoir divisée *MRT*. Nous écrivons donc

$$\zeta = MRT\left\{(1-x-y)\log(1-x-y)+x\log x+y\log y+\mu\right\}.$$

Il s'ensuit

$$\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_{p,T,y}=MRT\left\{\log\frac{x}{1-x-y}+\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{p,T,y}\right\}$$

$$\left(\frac{d\zeta}{dy}\right)_{p,T,x}=MRT\left\{\log\frac{y}{1-x-y}+\left(\frac{d\mu}{dy}\right)_{p,T,x}\right\}$$

$$\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{p,T,y}=MRT\left\{\frac{1-y}{x(1-x-y)}+\left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_{p,T,y}\right\}$$

$$\left(\frac{d^2\zeta}{dx\,dy}\right)_{p,T}=MRT\left\{\frac{1}{1-x-y}+\left(\frac{d^2\mu}{dx\,dy}\right)_{p,T}\right\}$$

$$\left(\frac{d^2\zeta}{dy^2}\right)_{p,T,x}=MRT\left\{\frac{1-x}{y(1-x-y)}+\left(\frac{d^2\mu}{dy^2}\right)_{p,T,x}\right\}.$$

Pour abréger, je représenterai dans la suite $\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{p,T,y}$ par μ'_x. Je servirai de même des notations μ'_y, μ''_x, μ''_{xy} et μ''_y.

Des conditions de coexistence (voir pp. 373 et 376) nous dédui les relations suivantes.

De $\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_1=\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_2$ résulte $\frac{x_1}{1-x_1-y_1}e^{\mu'_{x_1}}=\frac{x_2}{1-x_2-y_2}e^{\mu'_{x_2}}$. (

De $\left(\frac{d\zeta}{dy}\right)_1=\left(\frac{d\zeta}{dy}\right)_2$ résulte $\frac{y_1}{1-x_1-y_1}e^{\mu'_{y_1}}=\frac{y_2}{1-x_2-y_2}e^{\mu'_{y_2}}$. (

Et de $\left\{\zeta-x\frac{d\zeta}{dx}-y\frac{d\zeta}{dy}\right\}_1=\left\{\zeta-x\frac{d\zeta}{dx}-y\frac{d\zeta}{dy}\right\}_2$:

$$\left\{\log(1-x_1-y_1)+\mu_1-x_1\mu'_{x_1}-y_1\mu'_{y_1}\right\}=$$
$$=\left\{\log(1-x_2-y_2)+\mu_2-x_2\mu'_{x_2}-y_2\mu'_{y_2}\right\} \quad ($$

Des équations (13), (14) et (15) il suit de nouveau que, pour arriver à la relation entre la composition des phases coexistantes, nous devons d'abord connaître les changements qu'introduit dans l'équation d'état le remplacement d'une des composantes par une autre. C'est ainsi que nous trouvons la valeur limite du rapport de x_2 et x_1, dans le cas où x_1 et y_1 deviennent infiniment petits, au moyen de l'équation:

$$log\,\frac{x_2}{x_1} = \mu'_{x_1} - \mu'_{x_2}.$$

Si l'on fait abstraction de l'équation d'état, on ne saurait rendre compte des valeurs différentes que peut prendre ce rapport, et l'on devrait les considérer comme une donnée primaire qui n'aurait de relation avec aucune autre propriété du dissolvant ou de la substance dissoute. On ne saurait pas davantage se rendre compte de la valeur de ce rapport, si l'on croyait que pour la théorie des mélanges il suffit d'appliquer la loi de Boyle, parce que cette loi, étant la même pour toutes les substances, ne saurait conduire dans divers cas à des valeurs différentes pour ce rapport. Il est donc absolument nécessaire de considérer de plus près les grandeurs μ, μ'_x, μ'_y, μ''_x, μ''_{xy} et μ''_y. C'est ce dont je vais m'occuper en ce moment.

Je pars de l'équation qui peut être considérée comme la définition de la grandeur en question:

$$MRT\mu = \int_0^p v dp.$$

On voit que cette grandeur dépend en premier lieu de p, et aussi de x et y parce que l'équation d'état d'un mélange dépend de la composition. De cette équation on déduit

$$MRT\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{pTy} = MRT\mu'_x = \int_0^p \left(\frac{dv}{dx}\right)_{pTv_1} dp.$$

Ecrivant $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_x$, on trouve de même:

$$MRT\mu'_x = -\int \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_x dp = -\int_{v=\infty}^{v} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v dv$$

ou bien $MRT\mu'_x = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v$.

Dans *Cont.* II, pp. 9 et 19, je suis parti de cette dernière forme en faisant usage de la forme que j'ai donnée à l'équation d'état, je s arrivé à ce résultat que pour de basses températures μ'_{x_2} peut ê négligé et que μ'_{x_1} peut être considéré comme approximativement p portionnel à $-\frac{dT_{cr}}{dx}$, si l'on entend par T_{cr} la température critique mélange liquide telle qu'elle serait si le mélange pouvait être consid comme une substance simple, inséparable, — en d'autres termes, la t pérature pour laquelle l'isotherme théorique du mélange, consid comme homogène, présente une seule tangente horizontale, de sorte les pressions maxima et minima coïncident.

Il est vrai que cette grandeur T_{cr} n'est pas fournie par l'observati et l'on pourrait croire pour cette raison que son introduction est s utilité; mais d'abord il y a beaucoup de cas où les températures c ques, fournies par l'observation, ne diffèrent pas considérablemen cette grandeur, et en second lieu la simple hypothèse d'une varia continue de cette grandeur avec la composition conduira à de n breuses conséquences que l'expérience à déjà confirmées. Comme ex ple je rappellerai le rapport qu' il y a entre l'existence d'un minim de température critique pour un mélange, et celle d'une pression m ma sur la ligne connodale. Toutes les autres conséquences, dédu de cette manière, et toutes les conclusions importantes pour la thé des mélanges, je pourrai les mettre sous une forme plus exacte enc en examinant de plus près la signification de μ. Mais provisoiremen supposerai qu'une des phases coexistantes soit un gaz raréfié. Dans gaz μ'_{x_2} et μ'_{y_2} peuvent être négligés; car, aussi longtemps que n avons affaire à des phases très diluées, on peut remplacer v par $\frac{M}{}$ dans la formule

$$MRT\mu = \int^{p} vdp$$

et nous trouvons pour tout mélange, quelle que soit sa composition

$$MRT\mu = MRT \log p + \Phi(T)$$

Pour rester d'accord avec la forme de la p. 346, je déterminerai (de telle manière que nous puissions écrire:

$$\mu = log \frac{p}{MRT} + 1.$$

Cela veut dire que dans fig. 1 les branches gazeuses de tous les mélanges se superposent, quelles que soient les valeurs de x, y et $1 - x - y$.

Dans tous ces cas, les équations (13) et (14) se simplifient et deviennent

$$\frac{x_2}{1-x_2-y_2} = \frac{x_1}{1-x_1-y_1} e^{\mu' x_1}$$

et

$$\frac{y_2}{1-x_2-y_2} = \frac{y_1}{1-x_1-y_1} e^{\mu' y_1}.$$

Dès que la pression devient notable il en est de même des valeurs de μ'_x et μ'_y. L'écart de la loi de Boyle, différent pour les divers mélanges, en est la cause. Mais, de même que l'on peut négliger ces écarts, sans erreurs considérables, pour des vapeurs peu denses, tandis que leur omission pour des liquides peut conduire à des absurdités, de même la différence dans le degré de ces écarts pour diverses compositions peut être négligée dans l'état gazeux dilué, tandis que l'on pourrait arriver à des résultats absurdes si l'on négligeait cette différence pour une phase liquide.

Imaginons maintenant que pour tous les mélanges la pression soit élevée jusqu' à ce que le point double de la fig. 1 soit atteint. Il va de soi que dans ces conditions l'homogénéité est rompue et que la phase gazeuse est partiellement condensée par la compression. Mais, bien qu'il soit impossible de réaliser ce que nous nous proposons, nous pouvons néanmoins nous demander ce que deviendrait la grandeur en question si l'homogénéité subsistait, en vertu du principe de continuité. Nous trouverions ainsi la valeur de μ en ce point double pour la phase liquide, et nous pouvons écrire:

$$\mu_l = log \frac{p'}{MRT} + 1. \tag{16}$$

Dans cette équation, p' est ce que nous avons appelé précédemment la pression de coïncidence. Ainsi que je viens de le faire remarquer, cet état ne saurait être réalisé, l'état d'équilibre formé par un pareil liquide en présence d'une pareille vapeur étant instable ou métastabile. En

augmentant encore davantage la pression on pourrait, il est vrai, ob
nir un liquide homogène ne différant que fort peu du liquide en qu
tion, et qui pourrait être réalisé comme phase homogène. Or, d'aprè
fig. 1, la valeur de μ pour ce liquide un peu plus comprimé est un p
plus grande que celle fournie par la dernière équation; mais cet ex
de μ peut de nouveau être négligé.

Nous avons en effet toujours

$$MRT d\mu = vdp,$$

et pour le calcul de l'excès de μ nous devons prendre pour v le volu
liquide. A moins donc que l'accroissement de pression soit extraor
nairement grand, l'expression $\frac{vdp}{MRT}$, où v est un volume liquide,
une grandeur sans conséquence.

Il suit de là que la grandeur que nous avons appelée μ'_{x_1} peut
obtenue approximativement par différentiation de l'équation (16),
sorte que nous pouvons écrire:

$$\mu'_{x_1} = \frac{1}{p'} \frac{dp'}{dx_1}.$$

De même

$$\mu'_{y_1} = \frac{1}{p'} \frac{dp'}{dy_1},$$

de sorte que la connaissance de la manière dont μ'_{x_1} et μ'_{y_1} dépend
des coordonnées x_1 et y_1 est ramenée à la connaissance de la façon d
la pression de coïncidence dépend de x_1 et y_1. Ces pressions de coïncide
seraient les tensions maxima des vapeurs des divers mélanges, si
mélanges se conduisaient comme des substances simples, et pour
tensions maxima nous avons la relation approchée

$$-\log \frac{p'}{p_{cr}} = f \frac{T_{cr} - T}{T}.$$

On trouve donc

$$\mu'_{x_1} = -\frac{f}{T} \frac{dT_{cr}}{dx_1} + \frac{d \log p_{cr}}{dx_1}$$

et

$$\mu'_{y_1} = -\frac{f}{T} \frac{dT_{cr}}{dy_1} + \frac{d \log p_{cr}}{dy_1},$$

ou bien

$$\mu'_{x_1} = -f\frac{T_{cr}}{T}\frac{d\log T_{cr}}{dx_1} + \frac{d\log p_{cr}}{dx_1} \tag{17}$$

et

$$\mu'_{y_1} = -f\frac{T_{cr}}{T}\frac{d\log T_{cr}}{dy_1} + \frac{d\log p_{cr}}{dy_1}. \tag{18}$$

D'après la façon dont elles ont été déduites, ces formules ne peuvent être considérées que comme des approximations pour de basses tensions, donc pour des valeurs de T fort inférieures à T_{cr}. Si l'on prend $f = 7$, le coefficient du premier terme prend donc une valeur d'environ 12 ou 14, tandis que le coefficient du second terme est 1. Si les expressions $\frac{d\log T_{cr}}{dx_1}$ et $\frac{d\log T_{cr}}{dy_1}$ ont des valeurs du même ordre que $\frac{d\log T_{cr}}{dx_1}$ et $\frac{d\log p_{cr}}{dy_1}$, nous trouvons pour μ'_{x_1} à peu près l'allure d'une proportionnalité à $-\frac{dT_{cr}}{dx_1}$. Nous arrivons ainsi par une autre voie à un résultat auquel je suis déjà arrivé antérieurement (*Cont.* II, pp. 148 etc.). Mais cette nouvelle méthode nous permet d'ajouter un terme correctif. Il va de soi que les équations (17) et (18) ne sont que des approximations et cela pour plus d'une raison. On doit toutefois distinguer entre les significations de ces approximations. En premier lieu nous avons admis que pour une phase gazeuse μ'_{x_2} et μ'_{y_2} sont nuls, ce qui revient à dire que pour divers mélanges sous la même pression la valeur de μ est la même. Aussi longtemps qu'ils ne s'écartent pas notablement des lois de BOYLE et de GAY-LUSSAC cette approximation est permise. En second lieu nous avons donné au μ relatif au liquide la valeur que prend cette grandeur au point double, bien que la pression soit un peu plus grande qu'en ce point. Cette approximation n'a pas d'autre signification que celle-ci, que nous négligeons le volume liquide par rapport au volume de la vapeur; à un haut degré de dilution cette approximation est également sans conséquence. La véritable raison pour laquelle les équations (17) et (18) ne peuvent être considérées que comme des approximations réside toutefois dans le fait que pour la pression au point double nous faisons usage de la formule:

$$-\log\frac{p'}{p_{cr}} = f\left(\frac{T_{cr}}{T} - 1\right),$$

où nous donnons à f une valeur qui est la même pour toutes les sub-

stances, donc aussi pour tous les mélanges, et indépendante de la te pérature. Aussi longtemps que nous posons:

$$\mu'_{x_1} = \frac{1}{p'}\frac{dp'}{dx_1},$$

nous écrivons une relation incontestable dans tous les cas où la ph vapeur peut être considérée comme un gaz parfait. Mais, si nous all plus loin, et si nous admettons une propriété particulière de l'équat d'état, comme celle exprimée par la formule admise pour la pressio au point double, le degré de certitude des équations (17) et (18) intimement lié à l'exactitude plus ou moins grande de la relation ployée. Je n'appliquerai donc jamais les équations (17) et (18) lorsq s'agira de trouver des valeurs numériquement exactes, mais uniquem pour nous donner une idée de l'allure de la pression de coexistence p les divers mélanges.

D'après ces considérations, la détermination de la forme de la surf de saturation exige la connaissance de la pression des points doubles

Si nous voulons donner de cette pression aussi une représentat graphique, nous devons ajouter aux deux nappes déjà figurées, savoi nappe liquide et la nappe vapeur, une troisième nappe encore. C nappe est située toute entière entre les deux premières, et n'a pas d' tres points communs avec celle-ci qu'au-dessus des sommets du triar rectangle. S'il y avait des points où la pression atteint un maximun où les deux nappes liquide et vapeur se touchent, la troisième na serait en ces points tangente aux deux autres. Coupons les trois nap par un plan $p = C$; nous obtenons ainsi trois sections et les projecti de ces sections forment ce que j'ai appelé (p. 400) les „lignes d'é pression"; nous y avons ajouté maintenant une ligne d'égale press de coïncidence. Après cette digression sur la signification des grande contenues dans la formule (12'), p. 400, je vais maintenant revenir question de savoir s'il est possible de déterminer la forme de ces p jections. Nous nous bornerons dans ces calculs au cas d'une faible t sion de vapeur.

Nous pouvons écrire (voir p. 405)

$$\frac{x_2}{1-x_2-y_2} = \frac{x_1}{1-x_1-y_1}\,\varepsilon^{\mu' x_1}$$

et

$$\frac{y_2}{1-x_2-y_2}=\frac{y_1}{1-x_1-y_1}e^{\mu'_{y_1}}.$$

Additionnant ces équations membre à membre, nous trouvons

$$-1+\frac{1}{1-x_2-y_2}=\frac{x_1 e^{\mu'_{x_1}}+y_1 e^{\mu'_{y_1}}}{1-x_1-y_1}$$

ou bien

$$\frac{1}{1-x_2-y_2}=\frac{1+x_1(e^{\mu'_{x_1}}-1)+y_1(e^{\mu'_{y_1}}-1)}{1-x_1-y_1}$$

Donc aussi

$$\frac{x_2}{x_1}=\frac{e^{\mu'_{x_1}}}{1+x_1(e^{\mu'_{x_1}}-1)+y_1(e^{\mu'_{y_1}}-1)}$$

et

$$\frac{y_2}{y_1}=\frac{e^{\mu'_{y_1}}}{1+x_1(e^{\mu'_{x_1}}-1)+y_1(e^{\mu'_{y_1}}-1)}$$

De même

$$\frac{x_2-x_1}{x_1}=\frac{(1-x_1)(e^{\mu'_{x_1}}-1)-y_1(e^{\mu'_{y_1}}-1)}{1+x_1(e^{\mu'_{x_1}}-1)+y_1(e^{\mu'_{y_1}}-1)}$$

et

$$\frac{y_2-y_1}{y_1}=\frac{(1-y_1)(e^{\mu'_{y_1}}-1)-x_1(e^{\mu'_{x_1}}-1)}{1+x_1(e^{\mu'_{x_1}}-1)+y_1(e^{\mu'_{y_1}}-1)}.$$

Substituant ces valeurs de x_2-x_1 et y_2-y_1 dans l'équation (12') et empruntant à la p. 402 les valeurs de $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}$, $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1}$ et $\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}$ on trouve, après division par MRT, l'équation différentielle suivante où, pour abréger, je représente par N le dénominateur des expressions trouvées pour x_2-x_1 et y_2-y_1 :

$$\begin{aligned}0=&\frac{(1-x_1)(e^{\mu'_{x_1}}-1)-y_1(e^{\mu'_{y_1}}-1)}{N}\left\{\frac{1-y_1}{1-x_1-y_1}+x_1\mu''_{x_1}\right\}dx_1+\\&+\frac{(1-y_1)(e^{\mu'_{y_1}}-1)-x_1(e^{\mu'_{x_1}}-1)}{N}\left\{\frac{y_1}{1-x_1-y_1}+y_1\mu''_{x_1y_1}\right\}dx_1+\\&+\frac{(1-x_1)(e^{\mu'_{x_1}}-1)-y_1(e^{\mu'_{y_1}}-1)}{N}\left\{\frac{x_1}{1-x_1-y_1}+x_1\mu''_{x_1y_1}\right\}dy_1+\\&+\frac{(1-y_1)(e^{\mu'_{y_1}}-1)-x_1(e^{\mu'_{x_1}}-1)}{N}\left\{\frac{1-x_1}{1-x_1-y_1}+y_1\mu''_{y_1}\right\}dy_1.\end{aligned}$$

Posant $\mu''_{x_1} dx_1 + \mu''_{x_1 y_1} dy_1 = d\mu'_{x_1}$ et $\mu''_{x_1 y_1} dx_1 + \mu''_{y_1} dy_1 = d\mu$
cette équation peut être mise sous la forme

$$0 = d\, log \{ 1 + x_1 (e^{\mu'_{x_1}} - 1) + y_1 (e^{\mu'_{y_1}} - 1) \} - x_1 d\mu'_{x_1} - y_1 d\mu'_{y_1}$$

ou bien

$$C = log \{ 1 + x_1 (e^{\mu'_{x_1}} - 1) + y_1 (e^{\mu'_{y_1}} - 1) \} - \mu_{x_1 y_1} - x_1 \mu'_{x_1} - y_1$$

On aurait pu obtenir cette intégrale de la projection des lignes d'é
pression plus aisément en faisant usage de l'équation (15). Si
cette équation, où l'indice 2 se rapporte de nouveau à la vapeur dil
on pose $\mu'_{x_2} = \mu'_{y_2} = 0$ et $\mu_2 = log \frac{p}{MRT} + 1$, nous obtenons

$$log (1 - x_1 - y_1) + \mu_{x_1 y_1} - x_1 \mu'_{x_1} - y_1 \mu'_{y_1} =$$
$$= log (1 - x_2 - y_2) + log \frac{p}{MRT}$$

d'où il suit que

$$log \frac{p}{MRT} = log \frac{1 - x_1 - y_1}{1 - x_2 - y_2} + \mu_{x_1 y_1} - x_1 \mu'_{x_1} - y_1 \mu'_{y_1} - 1.$$

Puisque nous avons trouvé

$$\frac{1 - x_1 - y_1}{1 - x_2 - y_2} = 1 + x_1 (e^{\mu'_{x_1}} - 1) + y_1 (e^{\mu'_{y_1}} - 1),$$

cette expression devient

$$log \frac{p}{MRT} = log \{ 1 + x_1 (e^{\mu'_{x_1}} - 1) + y_1 (e^{\mu'_{y_1}} - 1) \} +$$
$$+ \mu_{x_1 y_1} - x_1 \mu'_{x_1} - y_1 \mu'_{y_1} - 1.$$

J'ai déjà donné antérieurement une pareille équation pour un sys
binaire. On la trouve, quoique sous une forme un peu différente,
Cont. II, p. 147. Dans le cas d'un système binaire j'ai fait voir qu
pareille équation peut, dans certaines circonstances, représenter
ligne droite, mais qu'en d'autres elle représente une courbe présen
un maximum de p pour une certaine valeur de x_1. Des formes de
sition sont également possibles. Puisque l'allure de la fonction
déterminée, au moins approximativement, par les fonctions T_{cr} et

on devrait savoir comment ces fonctions dépendent de x et y pour pouvoir donner la discussion complète de l'équation (19).

On pourrait y arriver au moyen de mon équation d'état, d'après laquelle on a $T_{cr} = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$ et $p_{cr} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$. Toutefois, comme $\frac{a}{b}$ et $\frac{a}{b^2}$ dépendent de x et y d'un façon assez compliquée, on s'engage ainsi dans une discussion de longue haleine, dont je n'ai pas encore pu formuler les résultats simples d'une manière courte et précise. En faisant usage de

$$\mu = -f\left(\frac{T_{cr}}{T} - 1\right) + \log p_{cr},$$

la discussion du terme T_{cr}, et de ses deux premières dérivées par rapport à x et y, conduirait déjà à de longs calculs que la discussion de $\log p_{cr}$ et de ses dérivées compliquerait encore davantage. Et bien qu'en général l'influence de $\log p_{cr}$ ne soit pas bien grande, ainsi que je l'ai fait voir précédemment, il y a néanmoins des cas — notamment quand $\frac{dT_{cr}}{dx}$ et $\frac{dT_{cr}}{dy}$ sont petits — où cette influence est prépondérante. C'est pourquoi je ne m'occuperai pas en ce moment de la discussion précise, et ne considérerai que quelque cas particuliers.

Comme premier cas je supposerai que les trois composantes aient été choisies de telle manière que chacune des trois paires, qui constituent le système ternaire, prise séparément, donne pour p une ligne droite. Tel est le cas quand les températures critiques des composantes de ces systèmes binaires augmentent ou diminuent d'une manière régulière, ou à peu près, et quand les pressions critiques sont peu différentes, ou bien ont des valeurs telles que l'expression

$$-f\,\frac{dT_{cr}}{T_{cr}dx} + \frac{dp_{cr}}{p_{cr}dx}$$

puisse être considérée comme constante pour chacune des trois paires [1]). Dans ces conditions, on peut s'attendre à ce que pour le système ternaire

[1]) Dans *Cont.* II, pp. 153—157, j'ai discuté cette condition pour un mélange binaire, et j'ai fait voir qu'elle correspond à cette autre, que le mélange sous forme liquide n'est accompagné ni d'un dégagement ni d'une absorption de chaleur.

μ'_{x_1} et μ'_{y_1} aient partout la même valeur, ou à peu près, de sorte
$d\mu'_{x_1}$ et $d\mu'_{y_1}$ sont négligeables par rapport à μ'_{x_1} et μ'_{y_1}. Omettant d
$d\mu'_{x_1}$ et $d\mu'_{y_1}$, l'équation différentielle des lignes d'égale pression devie

$$0 = d\,log\,\{1 + x_1(e^{\mu' x_1} - 1) + y_1(e^{\mu' y_1} - 1)\}.$$

On trouve alors comme projection de ces lignes:

$$C = 1 + x_1(e^{\mu' x_1} - 1) + y_1(e^{\mu' y_1} - 1),$$

et de l'équ. (19) nous tirons la valeur suivante de p:

$$p = MRTe^{\mu_0 - 1}\{1 + x_1(e^{\mu' x_1} - 1) + y_1(e^{\mu' y_1} - 1)\}.$$

Par l'hypothèse $d\mu'_{x_1}$ et $d\mu'_{y_1} = 0$ nous admettons non seulem
que μ'_{x_1} et μ'_{y_1} sont des constantes, mais encore que

$$\mu_{x_1 y_1} = \mu_0 + x_1 c_1 + y_1 c_2,$$

μ_0 étant la valeur de $\mu_{x_1 y_1}$ pour la première composante.

Nous déduisons de là que la nappe liquide de la surface de saturat
est plane, de sorte que:

$$p = p_1(1 - x_1 - y_1) + p_2 x_1 + p_3 y_1.$$

Nous mettons p sous cette forme en faisant usage des relations s
vantes pour chacune des composantes:

$$p_1 = MRTe^{\mu_0 - 1}$$
$$p_2 = MRTe^{\mu_0 + \mu' x_1 - 1}$$
$$p_3 = MRTe^{\mu_0 + \mu' y_1 - 1}.$$

La valeur de $e^{\mu' x_1}$, constante dans ce cas, est donc égale à

et $e^{\mu' y_1} = \frac{p_3}{p_1}$.

Les lignes d'égale pression pour les phases liquides sont donc pa
lèles entr'elles. Pour $p = p_2$ la projection d'une pareille ligne devie

$$1 - x - \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}\,y = 0.$$

Elle coupe donc l'axe des y à la hauteur $y = \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$. Dans ces conditions nous nous trouvons dans le cas intéressant où l'addition d'une certaine substance à un mélange, dont la tension de vapeur est la même que la tension maxima de la vapeur de cette substance, ne modifie en rien la pression, quelle que soit la quantité de la substance ajoutée.

L'autre ligne d'égale pression, l'intersection avec la nappe vapeur, placée à la hauteur p et contenant les phases qui coexistent avec celles de la première ligne, peut être déduite de

$$p = p_1 (1 - x_1 - y_1) + p_2 x_1 + p_3 y_1$$

en exprimant x_1 et y_1 en fonction de x_2 et y_2, ce qui est aisé lorsque μ'_{x_2} et μ'_{y_2} sont nuls et que μ'_{x_1} et μ'_{y_1} peuvent être considérés comme des constantes. Nous écrivons alors

$$\frac{x_1}{1 - x_1 - y_1} = \frac{x_2}{1 - x_2 - y_2} e^{-\mu' x_1}$$

et

$$\frac{y_1}{1 - x_1 - y_1} = \frac{y_2}{1 - x_2 - y_2} e^{-\mu' y_1}.$$

Ces équations subsistent encore lorsque μ'_{x_1} et μ'_{y_1} dépendent de x_1 et y_1, mais on ne saurait s'en servir pour exprimer x_1 et y_1 en fonction de x_2 et y_2. En effectuant les substitutions indiquées, on trouve

$$\frac{1}{p} = \frac{1 - x_2 - y_2}{p_1} + \frac{x_2}{p_2} + \frac{y_2}{p_3}. \qquad (21)$$

Comme nous ne nous proposons pas seulement d'arriver aux résultats, mais que nous voulons aussi expliquer les équations précédemment trouvées, nous revenons à l'équation (12) pour déterminer la ligne d'égale pression pour les phases vapeur.

Conservons l'indice 2 pour ces phases vapeur et l'indice 1 pour les phases liquides; appliquée aux phases vapeur, l'équation (12) prend la forme:

$$v_{12}\, dp = \left\{ (x_1 - x_2) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^{\,2}} + (y_1 - y_2) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2 \partial y_2} \right\} dx_2 + \\ + \left\{ (x_1 - x_2) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2 \partial y_2} + (y_1 - y_2) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y_2^{\,2}} \right\} dy_2.$$

Puisque nous pouvons négliger μ'_{x_1} et μ'_{y_1} pour les phases vap
il en est de même des dérivées secondes de μ; nous pouvons donc po

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_2^2} = MRT\frac{1-y_2}{x_2(1-x_2-y_2)}, \quad \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_2 \partial y_2} = MRT\frac{1}{1-x_2-y_2}$$

et

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_2^2} = MRT\frac{1-x_2}{y_2(1-x_2-y_2)}.$$

La grandeur $v_{12} = v_1 - v_2 - (x_1 - x_2)\left(\frac{dv}{dx_2}\right)_p - (y_1 - y_2)\left(\frac{dv}{dy\right.$
pour la vapeur, dont nous admettons qu'elle suit la loi de Boyl
que sous pression donnée, pour un même nombre de molécules,
occupe toujours le même volume, $\left(\frac{dv}{dx_2}\right)_p$ et $\left(\frac{dv}{dy_2}\right)_p$ sont nuls. N
geant en outre le volume v_1 du liquide par rapport au volume v_2 d
vapeur nous obtenons, après division par MRT:

$$-\frac{dp}{p} = \left\{(x_1 - x_2)\frac{1-y_2}{x_2(1-x_2-y_2)} + \frac{y_1-y_2}{1-x_2-y_2}\right\}dx_2 +$$

$$+\left\{\frac{x_1-x_2}{1-x_2-y_2} + (y_1-y_2)\frac{1-x_2}{y_2(1-x_2-y_2)}\right\}dy_2.$$

Pour un système binaire cela conduit à l'équation connue:

$$\frac{dp}{p} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1-x_2)}dx_2.$$

Substituant maintenant, à la place de $x_1 - x_2$ et $y_1 - y_2$, les val

$$x_1 - x_2 = x_2\frac{(1-x_2)(e^{-\mu' x_1} - 1) - y_2(e^{-\mu' y_1} - 1)}{(1-x_2-y_2) + x_2 e^{-\mu' x_1} + y_2 e^{-\mu' y_1}}$$

et

$$y_1 - y_2 = y_2\frac{(1-y_2)(e^{-\mu' y_1} - 1) - x_2(e^{-\mu' x_1} - 1)}{(1-x_2-y_2) + x_2 e^{-\mu' x_1} + y_2 e^{-\mu' y_1}},$$

nous trouvons par intégration

$$p = \frac{C}{(1-x_2-y_2) + x_2 e^{-\mu' x_1} + y_2 e^{-\mu' y_1}},$$

ou bien, en rapport avec les valeurs trouvées précédemment pour $e^{-\mu' x_1}$ et $e^{-\mu' y_1}$,

$$p = \frac{C}{(1-x_2-y_2) + x_2\frac{p_1}{p_2} + y_2\frac{p_1}{p_3}}.$$

La constante C est évidemment la pression pour $x_2 = y_2 = 0$ et est donc égale à p_1 ; nous retrouvons ainsi l'équation (21). Donnons maintenant à p la même valeur que sur la nappe liquide; nous trouvons alors la seconde branche de la ligne d'égale pression. C'est ainsi que nous trouvons pour $p = p_2$:

$$1 - x_2 = \frac{p_2}{p_3} \cdot \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1} y_2,$$

une droite telle que $x_2 = 1$ pour $y_2 = 0$ et coupant l'axe de la troisième composante à la hauteur

$$y_2 = \frac{p_3}{p_2} \cdot \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}.$$

Cette expression est évidemment la valeur de y_2 pour la pression p_2 de la vapeur du système binaire formé par la première et la troisième composante.

Les projections de ces lignes d'égale pression de vapeur sont de nouveau parallèles. La droite

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{p_1} = x_2\left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}\right) + y_2\left(\frac{1}{p_3} - \frac{1}{p_1}\right)$$

se déplace parallèlement à elle-même quand la valeur de p varie. La nappe vapeur se compose ainsi de droites parallèles et est donc un cylindre. La section par le plan POX est une hyperbole, de même que la section par le plan POY.

Si nous coupons la nappe des pressions de coïncidence à la même hauteur, nous obtenons une troisième ligne, comprise entre les deux lignes précédentes et que nous avons déjà rencontrée précédemment comme projection de la ligne des points doubles. Son équation s'obtient en partant des équations de la p. 406, savoir

$$\frac{1}{p'}\frac{dp'}{dx} = \mu'_{x_1}$$

et

$$\frac{1}{p'}\frac{dp'}{dy} = \mu'_{y_1}.$$

Dans ce cas $\mu'_{x_1} = log\frac{p_2}{p_1}$ et $\mu'_{y_1} = log\frac{p_3}{p_1}$; par intégration nous ob
nous comme équation de cette courbe:

$$log\, p' = C + x\, log\frac{p_2}{p_1} + y\, log\frac{p_3}{p_1}.$$

Pour $x = y = 0$ la troisième nappe rencontre les deux autres
$p' = p_1$, d'où se déduit la valeur de C; nous pouvons donc écrire l'éq
tion sous la forme:

$$p' = p_1^{(1-x-y)} p_2^{x} p_3^{y}$$

ou bien

$$log\, p' = (1-x-y)\, log\, p_1 + x\, log\, p_2 + y\, log\, p_3.$$

Cette équation représente aussi une ligne droite, qui se dépl
parallèlement à elle-même par variation de p'.

Pour les trois courbes que nous obtenons dans ce cas pour un systè
binaire, nous trouvons donc trois lignes très simples, notamment
droite, une hyperbole et entre ces deux une courbe exponentielle.

Je vais maintenant examiner le cas qui diffère le plus de celui
nous venons de traiter, notamment celui ou chacun des systèmes binai
qui constituent le système ternaire présente un maximum de pressi
Les températures critiques des trois composantes sont alors voisines
pour chacun des systèmes binaires il y a une composition pour laqu
la fonction μ' est nulle. On peut alors s'attendre à trouver dans
système ternaire un système de valeurs de x_1 et y_1 pour lequel μ'_{x}
μ'_{y_1} sont nuls. Si la fonction μ' ne dépendait que de T_{cr}, nous pourri
exprimer cette particularité par une propriété de T_{cr} et dire que, pu
que chacune des paires présente un minimum de température critiq
le système ternaire présentera également un minimum de T_{cr}. M
puisque μ contient encore $log\, p_{cr}$, ce ne sera pas le même système
valeurs de x_1 et y_1, rendant T_{cr} minimum, qui annullera aussi μ'_{x_1} et μ

cela est d'ailleurs parfaitement d'accord avec les considérations relatives à un système binaire dans *Cont.* II.

Au voisinage des valeurs de x_1 et y_1 qui rendent nuls μ'_{x_1} et μ'_{y_1}, nous pourrons considérer comme très petites les dérivées premières de μ, dont l'allure sera ainsi déterminée par les dérivées secondes.

Pour trouver dans ce cas la projection des lignes d'égale pression, nous allons faire usage de l'équation (19):

$$log\frac{p}{p_m} = log\{1+x_1(e^{\mu'_{x_1}}-1)+y_1(e^{\mu'_{y_1}}-1)\}+ \\ +\mu_{x_1y_1}-x_1\mu'_{x_1}-y_1\mu'_{y_1}-1.$$

Représentons par x_m et y_m les valeurs de x_1 et y_1 pour lesquelles μ'_{x_1} et μ'_{y_1} sont nuls, et appelons p_m la pression correspondante; nous avons alors:

$$log\frac{p_m}{MRT} = \mu_m - 1$$

donc aussi:

$$log\frac{p}{p_m} = log\{1+x_1(e^{\mu'_{x_1}}-1)+y_1(e^{\mu'_{y_1}}-1)\}+ \\ +\mu_{x_1y_1}-x_1\mu'_{x_1}-y_1\mu'_{y_1}-\mu_m.$$

A la forme de p_m on reconnaît déjà que la pression de ce système devra être considérée comme une pression de coïncidence, et comme ce système est réalisable c'est une tension maxima de vapeur. Si nous supposons que μ'_{x_1} et μ'_{y_1} sont petits, de sorte que nous pouvons poser $e^{\mu'_{x_1}}-1=\mu'_{x_1}$, $e^{\mu'_{y_1}}-1=\mu'_{y_1}$, et

$$log\{1+x_1\mu'_{x_1}+y_1\mu'_{y_1}\} = x_1\mu'_{x_1}+y_1\mu'_{y_1},$$

nous trouvons, pour des systèmes qui ne diffèrent pas considérablement de x_m et y_m:

$$log\frac{p}{p_m} = \mu_{x_1y_1} - \mu_m.$$

Ecrivant

$$\mu_{x_1y_1} = \mu_m + \tfrac{1}{2}\{(x_1-x_m)^2\mu''_{x_m}+ \\ +2(x_1-x_m)(y_1-y_m)\mu''_{x_my_m}+(y_1-y_m)^2\mu''_{y_m}\},$$

nous pouvons mettre l'équation précédente sous la forme:

$$log\frac{p}{p_m} = \tfrac{1}{2}\{(x_1-x_m)^2\mu''_{x_m}+2(x_1-x_m)(y_1-y_m)\mu''_{x_my_m}+ \\ +(y_1-y_m)^2\mu''_{y_m}\}.$$



Si l'on ne demande que les conséquences mathématiques de cette nière équation, sans se préocuper de la possibilité de réalisatio hypothèses que nous venons de faire au sujet des valeurs de $\mu''_{x_m y_m}$ et μ''_{y_m}, on peut dire que si μ'_{x_m} et μ'_{y_m} sont nuls les l d'égale pression sont du second degré dans le voisinage immédiat point particulier. Afin que p_m soit un maximum de pression pos il faut que le premier membre soit négatif pour toute valeur de x_1 et $y_1 - y_m$, et cela exige que μ''_{x_m} et μ''_{y_m} soient négati $(\mu''_{x_m y_m})^2 < \mu''_{x_m} \mu''_{y_m}$. Alors les lignes d'égale pression sont des ses, avec le point particulier comme centre. Pour des systèmes bi dont les composantes sont sans action chimique l'une sur l'autre; si l'on peut considérer les molécules comme simplement mêlées sans subi de modification, on a toujours constaté que μ''_x est négatif. bien rencontré de pareils mélanges binaires avec minimum de tem ture critique mais, le terme principal de μ étant $-f\left(\frac{T_{cr}}{T} - 1\right.$ minimum de T_{cr} entraîne encore une valeur négative de μ''_x, et j on n'a constaté avec certitude un maximum de température que. Si μ''_{x_m} et μ''_{y_m} pouvaient prendre des valeurs positives $\mu''_{x_m} \mu''_{y_m} > (\mu''_{x_m y_m})^2$, les lignes d'égale pression seraient enco ellipses, mais on aurait alors $p > p_m$ et le système ternaire présen dans ce cas un minimum de pression, ce qui conduirait en même te un minimum de pression pour les systèmes binaires. Si un système b pouvait présenter un maximu température critique et si l'on fo un système ternaire dont une pa composantes présentait p. ex. u nimum de T_{cr} et une autre un mum, il se pourrait que μ''_{x_m} e eussent des signes différents, point pour lequel μ'_{x_m} et μ'_{y_m} serait un point stationnaire au de vue de la pression, c. à d. q lignes d'égale pression se coupe toutes en ce point.

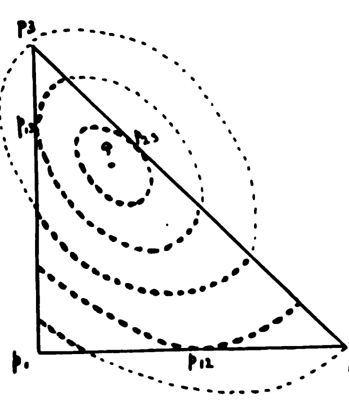


Fig. 12.

Dans la fig. 12 ci-contre j'ai senté schématiquement l'allure des courbes d'égale pression, da cas d'un maximum de pression pour les trois systèmes binaires et

maximum de pression en un point du système ternaire. L'ordre de succession des pressions est

$$p_1 < p_2 < p_{12} < p_3 < p_{13} < p_{23} < p_m,$$

où seul p_{12} et p_3 d'un côté, p_{31} et p_{23} de l'autre, pourraient être intervertis. La figure est suffisamment claire et n'exige pas, je pense, d'explication.

Comme cas intermédiaire dans l'allure des lignes d'égale pression, j'imaginerai un système tel que la pression augmente ou diminue continuellement pour deux des paires de composantes, tandis que la troisième présente un maximum de pression. Dans la fig. 13 l'ordre de succession des pressions est $p_1 < p_2 < p_{12} < p_3$. Dans ce cas il y a une ligne d'égale pression, savoir $p = p_{12}$, qui touche l'axe OX.

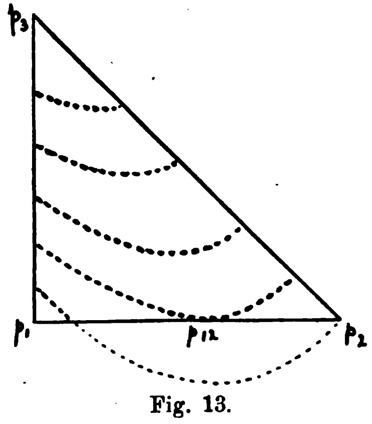


Fig. 13.

Dans le chapitre suivant je donnerai quelques indications relatives à l'allure des lignes d'égale pression pour les phases vapeur, dans ce cas particulier et dans le cas général. Revenons à cet effet à l'équation (12).

b. Déplacement des lignes d'égale pression par changement de pression.

Nous avons déjà observé que la projection de la ligne connodale d'une surface ζ, construite pour une valeur déterminée de p, coïncide avec la projection des lignes pour lesquelles la pression est égale à p, de sorte que toutes les lois relatives à la ligne connodale s'appliquent également aux lignes d'égale pression.

Donnons à dx_1 et dy_1, dans l'équation

$$v_{21}dp = \left\{(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2} + (y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1 \partial y_1}\right\} dx_1 + \\ + \left\{(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1 \partial y_1} + (y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}\right\} dy_1,$$

des valeurs telles que

$$\frac{dx_1}{x_2-x_1} = \frac{dy_1}{y_2-y_1} = \frac{dl}{L},$$

où nous représentons par L la longueur de la droite qui joint le
P_1, dont les coordonnées sont x_1 et y_1, au point P_2 représenta
phase coexistante et dont les coordonnées sont x_2 et y_2. Soit encore
longueur de l'élément de droite dont les projections sont dx_1 et d
point x_1+dx_1, y_1+dy_1 est situé entre les deux points P_1 et
est placé dans ce que nous pourrions appeler la région hétéro
L'équation précédente peut alors s'écrire

$$v_{21}\frac{dp}{dl} = L\left\{\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}\left(\frac{dx_1}{dl}\right)^2 + 2\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1}\left(\frac{dx_1}{dl}\right)\left(\frac{dy_1}{dl}\right) + \frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}\left(\frac{dy_1}{dl}\right)\right.$$

Pour des points de la ligne connodale le second membre de
équation est positif puisque, pour des phases réalisables, la surface
toute entière située au-dessus du plan tangent. Si P_1 représent
phase liquide, v_{21} est positif et il en sera donc de même de $\frac{dp}{dl}$
augmentation de pression la branche liquide se déplace de telle
qu'elle se rapproche de ce qui était primitivement la région hétéro
Cette règle correspond donc, pour un système ternaire, à la règ
KONOWALOW — convenablement complétée — pour un système bi
Par contre, si le point P_1 est situé sur la nappe vapeur, où v
négatif, $\frac{dp}{dl}$ est négatif. Cela veut dire que par *diminution* de pre
la branche vapeur des lignes d'égale pression se déplace vers la r
hétérogène, et se rapproche dans le cas contraire, c. à d. par *augment*
de pression, de la région qui était homogène aussi longtemps q
pression ne changeait pas. On voit ainsi que par changement de pre
l'une des branches recule devant l'autre, de sorte qu'elles se poursu
mutuellement. Aussi longtemps qu'il n'est pas encore question de
nomènes critiques, il n'y a encore aucun point où $v_{21}=0$ et il
pas encore d'exceptions à la règle que nous venons de donner
n'existe pas de maximum de pression, les deux branches des projec
des lignes d'égale pression sont deux courbes qui partent d'un n
côté du triangle rectangle pour aboutir à un même côté

A chaque point d'une des branches correspond un point conj
sur l'autre. Aux droites qui joignent deux points conjugués (p

coexistantes) nous donnerons le nom de *cordes*. Ces cordes commencent par avoir la direction d'un des côtés du triangle rectangle et finissent par avoir la direction d'un autre. Si les deux côtés étaient les deux côtés de l'angle droit, la corde tournerait donc d'un angle de 90°. Ce n'est que dans des cas exceptionnels que la corde passe par l'origine, dans une position intermédiaire entre les positions extrêmes. Nous y reviendrons plus tard.

Dans le cas où il y a une pression maxima, les branches des lignes d'égale pression qui correspondent à une pression voisine du maximum forment des courbes fermées. Si nous considérons la branche liquide, elle se resserre par augmentation de pression en se rapprochant de la branche des vapeurs, comme l'exprime la règle précédente. Il faut donc que cette branche aussi soit fermée autour du point ou la pression est maxima, et que cet anneau soit plus petit que le précédent. A la limite l'anneau des phases liquides est elliptique; l'anneau des phases vapeur a d'autres dimensions que l'anneau des phases liquides et les directions et le rapport de ses axes sont autres, mais à la limite les deux anneaux coïncident. Dans tous les cas nous pouvons donc conclure immédiatement de la position des branches de liquides aux diverses pressions à la situation relative des branches de vapeurs.

Aussi longtemps qu'il n'est pas encore question de phénomènes critiques, de sorte que la nappe liquide et la nappe vapeur recouvrent le triangle tout entier, v_{21} est partout positif ou partout négatif et les règles que nous venons de donner pour le déplacement des lignes d'égale pression sont applicables en tous les points. Mais, dès que l'on considère une température telle que la surface de saturation ne s'étend plus au-dessus du triangle tout entier, de sorte que les nappes vapeur et liquide se raccordent au-dessus d'un certain lieu géométrique dans le triangle, la valeur de v_{21} est nulle pour les phases de ce lieu géométrique. On peut se faire une idée de la forme de cette surface de saturation par la fig. 11, p. 135, de *Cont.* II. Supposons que cette figure représente la section par un plan vertical, passant par l'axe OX du triangle, et imaginons une pareille section par un plan vertical passant par l'axe OY. Nous choisissons donc la valeur de T de telle manière que $T > (T_{cr})_2$ et aussi $T > (T_{cr})_3$. Dans la fig. considérée, P est le point où l'on peut mener une tangente verticale; ce point représente donc la phase dans la condition de contact critique, où $v_{21} = 0$. Le

point C est le point de plissement. Si l'on mène divers plans par
mené par le point O perpendiculairement au plan du triangle, ces
coupent la surface de saturation suivant des figures analogues, qui p
d'une façon continue de la figure dans le plan POX à celle dans le
POY. Aussi longtemps que la pression est plus petite que la plus
pression des points P, les deux branches des lignes d'égale pressior
tout à fait séparées, et ces branches se déplacent, par élévation de
sion, d'après les règles que nous avons données. Quand la press
atteint la valeur en un des points P, les deux branches sont e
séparées, il est vrai, mais on trouve sur la branche vapeur un poi
$v_{21} = 0$. Un tel point ne se déplace pas quand la pression s'élèv
lieu géométrique de ces points constitue la limite des mélanges s
bles à la température choisie. A un point de vue géométrique
l'enveloppe des projections des sections horizontales de la surfa
saturation, donc aussi l'enveloppe des projections des lignes d
pression. Lorsque la pression a été élevée au point d'atteindre la v
de la plus petite pression au point C, les deux branches des lignes d'
pression se raccordent. Mais, si nous continuons à donner le n
vapeurs aux phases représentées par la nappe inférieure et le n
liquides à celles représentées par la nappe supérieure, les phases va
ne s'étendent pas jusqu'au point où les deux branches se sont re
trées (c. à d. au point de plissement), mais seulement jusqu'au poi
$v_{21} = 0$, donc jusqu'au point où s'entrecoupent deux lignes d'
pression consécutives. Pour tous les points situés d'un même c
ce point d'intersection, p. ex. du côté où est placé le point de p
cent, $v_{21} < 0$ et, par augmentation de pression, ces points se d
ront vers le point conjugué, tandis que tous les points situés sur l'
branche s'éloignent de ceux qui représentent la phase coexistant
nous continuons donc à nous servir des termes „phase liquide" et „
vapeur", dans le sens que nous leur avons donné jusqu'ici, nous a
que pour des points situés entre le point de plissement et le point
lequel $v_{21} = 0$ une *phase liquide* coexiste avec une *phase liqui*
l'allure de la pression pour deux des paires du système ternaire était
représentée par la fig. 12, p. 135, dans *Cont.* II, les règles données p
demment seraient encore applicables; mais on aurait alors, entre le
de plissement et le point pour lequel $v_{21} = 0$, une série de *phases v*
en équilibre avec des *phases vapeur*. Cette phases présenteraient la
densation rétrograde de deuxième espèce. On peut s'y attendre q

phénomène sera d'une observation plus aisée chez un système ternaire que chez un système binaire. Pour que cette condensation rétrograde puisse s'observer facilement, il faut notamment que les deux nappes de la surface de saturation ne soient pas trop rapprochées l'une de l'autre; or, vers le milieu la distance des deux nappes sera plus grande que sur les bords, où nous avons affaire à un système binaire, parce que les limites de stabilité et de coexistence sont plus étroites pour un système ternaire que pour un système binaire (voir p. 379). Nous devons toutefois éviter le cas d'un véritable maximum de pression, parce qu'alors les deux nappes se touchent encore quelque part au milieu de la figure.

c. Lignes de pente et Enveloppes des cordes.

Une fois que nous avons dessiné, pour un système binaire, les lignes $p = f(x_1)$ et $p = f(x_2)$, nous avons en même temps trouvé quelles phases coexistent entr'elles. Toute droite parallèle à l'axe des x réunit notamment deux phases correspondantes. Mais, si l'on a construit les deux nappes de la surface de saturation pour un système ternaire, cela ne suffit pas encore pour connaître la phase qui coexiste avec une phase donnée. On sait bien que la pression doit être la même, de sorte que la deuxième phase doit être cherchée, sur l'autre nappe, à la même hauteur que la première phase, mais, comme la section de cette deuxième nappe par un plan mené à la hauteur p est une ligne et non un point, la réponse n'est par là pas encore trouvée. Nous devrons donc tracer sur la surface de saturation, outre la série des lignes d'égale pression, déterminées immédiatement par la condition de rester à une même hauteur, une autre série de lignes encore, allant des basses pressions vers des pressions élevées, et dont les propriétés nous permettront de trouver la réponse à cette question: quelle est la phase d'une des nappes qui correspond à une phase donnée sur l'autre? Commençons de nouveau par considérer le cas le plus simple où il n'y a pas de maximum de pression, ni chez les systèmes binaires qui composent le système ternaire, ni chez le système ternaire lui-même, de sorte que p_1 est la pression la plus basse et p_3 la pression la plus élevée; la question est donc de savoir quels systèmes de lignes, partant du point où la pression est la plus basse et aboutissant au point où la pression est la plus élevée, peuvent être tracés sur une des nappes de la surface de saturation ou sur les deux, et nous mettent en état de trouver les phases coexistantes. Nous

obtiendrons une ligne d'un pareil système en nous figurant qu'un mol grimpe sur la surface inclinée, mettons la nappe liquide, de maniè avoir toujours droit devant lui la phase conjuguée du point où i trouve. Si l'on projette maintenant sur le plan horizontal la tange à la route ainsi suivie, le point où cette projection coupera la na vapeur donnera chaque fois la phase coexistante. On voit que la p jection de ces courbes sur le plan du triangle OXY possède cette p priété que la tangente passe par le point conjugué et est donc la co qui relie les points 1 et 2, d'où résulte inversement que ces projecti sont les enveloppes des cordes. Si l'on a donc dessiné, dans le plan triangle, les deux branches des lignes d'égale pression, et que l'o relié une paire de noeuds au moyen d'une corde, un élément d courbe en question sera donné par une portion infiniment petite cette corde. Supposons que le point de départ représente la ph liquide et ait pour coordonnées x_1 et y_1. L'élément de route sui alors pour projections dx_1 et dy_1. Au bout de cet élément de chemi deuxième phase est évidemment modifiée, ce qui fait que le déplacem aura lieu suivant une courbe. La direction de l'élément de chemin s pourtant toujours celle de la corde de jonction des deux noeuds; l'éq tion différentielle de la courbe sera donc:

$$\frac{dx_1}{x_2-x_1} = \frac{dy_1}{y_2-y_1} .$$

Pour qualifier ces courbes sur la surface de saturation j'ai chois nom de „lignes de pente". Les limites de ce faisceau de courbes so 1°. la ligne $p=f(y_1)$ pour la paire (1, 3), et 2° la ligne $p=f$ pour la paire (1, 2) suivie de la courbe correspondante pour la paire (2, En construisant les mêmes courbes sur la nappe vapeur, on doit se fi rer qu'on descende le long de la surface au lieu d'y monter. Pour projections de ces courbes sur le plan du triangle, j'ai choisi le n d'„enveloppes des cordes". Les limites de ces courbes sont: 1° le c de l'angle droit aboutissant à la troisième composante et 2° l'au côté de l'angle droit suivi de l'hypothénuse du triangle rectangle.

Pour pouvoir résoudre l'équation différentielle de ces lignes il f que l'on puisse exprimer x_2 et y_2 en fonction de x_1 et y_1. Nous av vu (p. 404) que cela est possible si la deuxième phase est une ph gazeuse raréfiée, où l'on peut considérer comme connues les foncti μ'_{x_1} et μ'_{y_1}. Dans ce cas l'équation à intégrer devient

$$\frac{dx_1}{x_1\,\{(1-x_1)(e^{\mu' x_1}-1)-y_1(e^{\mu' y_1}-1)\}}=$$
$$=\frac{dy_1}{y_1\,\{(1-y_1)(e^{\mu' y_1}-1)-x_1(e^{\mu' x_1}-1)\}},$$

ou

$$\frac{dx_1}{x_1\,\{(1-x_1-y_1)(e^{\mu' x_1}-1)+y_1(e^{\mu' x_1}-e^{\mu' y_1})\}}=$$
$$=\frac{dy_1}{y_1\,\{(1-x_1-y_1)(e^{\mu' y_1}-1)-x_1(e^{\mu' x_1}-e^{\mu' y_1})\}},$$

ou bien

$$\frac{dx_1}{x_1}(e^{\mu' y_1}-1)-\frac{dy_1}{y_1}(e^{\mu' x_1}-1)=(e^{\mu' y_1}-e^{\mu' x_1})\frac{d(1-x_1-y_1)}{1-x_1-y_1},$$

ou encore

$$(e^{\mu' y_1}-1)\left\{\frac{dx_1}{x_1}-\frac{d(1-x_1-y_1)}{1-x_1-y_1}\right\}=(e^{\mu' x_1}-1)\left\{\frac{dy_1}{y_1}-\frac{d(1-x_1-y_1)}{1-x_1-y_1}\right\}.$$

Cette dernière équation peut encore s'écrire

$$(e^{\mu' y_1}-1)\,d\,log\,\frac{x_1}{1-x_1-y_1}=(e^{\mu' x_1}-1)\,d\,log\,\frac{y_1}{1-x_1-y_1}.$$

Dans le cas où la nappe liquide est plane, $e^{\mu' y_1}-1$ et $e^{\mu' x_1}-1$ sont des constantes, respectivement égales à $\frac{p_3-p_1}{p_1}$ et $\frac{p_2-p_1}{p_1}$, et l'équation de l'enveloppe des cordes devient:

$$\left(\frac{x_1}{1-x_1-y_1}\right)^{\frac{p_3-p_1}{p_1}}=C\left(\frac{y_1}{1-x_1-y_1}\right)^{\frac{p_2-p_1}{p_1}},$$

ou bien

$$x_1^{\left(\frac{p_3-p_1}{p_1}\right)}=Cy_1^{\left(\frac{p_2-p_1}{p_1}\right)}(1-x_1-y_1)^{\left(\frac{p_3-p_2}{p_1}\right)},$$

une équation où tous les exposants sont positifs en vertu de l'ordre de succession de p_1, p_2 et p_3.

Pour $C=0$ cette équation est satisfaite si $x_1=0$, et l'enveloppe des cordes coïncide avec l'axe des y. Pour $C=\infty$ on a ou bien $y_1=0$

ou bien $1-x_1-y_1=0$, ce qui représente l'axe des x et l'hypothén
Pour le cas particulier où $p_2=2p_1$ et $p_3=3p_1$, l'équation devier

$$x_1^2=Cy_1(1-x_1-y_1).$$

C'est là une équation du second degré représentant une courbe touche l'axe des x et l'hypothénuse aux points qu'ils ont en com avec l'axe Y. Quelles que soient les valeurs de p_1, p_2 et p_3, le co aura lieu en ces points aussi longtemps que l'ordre de successio celui que nous venons de supposer, c. à d. $p_1<p_2<p_3$, et il en encore ainsi si inversement $p_1>p_2>p_3$. Il est évident que l'e loppe pour laquelle $C=0$ fait exception à cette règle.

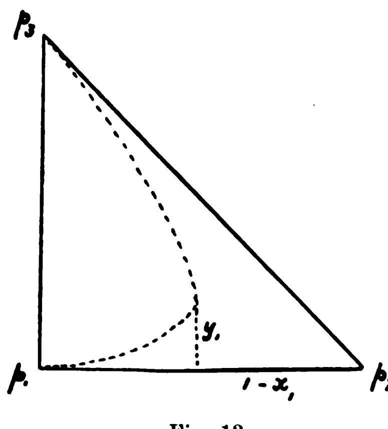


Fig. 13.

Dans la fig. 13 ci-contr représenté l'allure gén d'une enveloppe des cordes, les conditions considérées. que la formule trouvée ne applicable que pour μ'_{x_1} μ'_{y_1} constants, l'allure se peu près la même en gén du moins s'il n'y a nulle de maximum de pression, n les côtés ni au milieu de la face de saturation.

Des différences ne s'obser que dans les détails. C'est que nous trouvons comme lieu géométrique des points où la tange l'enveloppe des cordes est parallèle à l'axe des Y, dans le cas où μ' μ'_{y_1} sont des constantes, une ligne droite passant par le point d'i section de l'axe des x et de l'hypothénuse. Pour de pareils points en effet $\frac{dy_1}{dx_1}=\infty$, de sorte que $dx_1=0$. Mais on a alors égale $x_2-x_1=0$.

D'après la valeur de x_2-x_1 donnée p. 409, savoir

$$\frac{x_2-x_1}{x_1}=\frac{(1-x_1)(e^{\mu'x_1}-1)-y_1(e^{\mu'y_1}-1)}{1+x_1(e^{\mu'x_1}-1)+y_1(e^{\mu'y_1}-1)},$$

et

$$\frac{y_2-y_1}{y_1}=\frac{(1-y_1)(e^{\mu'y_1}-1)-x_1(e^{\mu'x_1}-1)}{1+x_1(e^{\mu'x_1}-1)+y_1(e^{\mu'y_1}-1)}$$

on a $x_2 - x_1 = 0$ si

$$1 - x_1 = y_1 \frac{e^{\mu'_{y_1}} - 1}{e^{\mu'_{x_1}} - 1}.$$

C'est l'équation d'une ligne droite si le coefficient de y_1 est constant, et elle donne $x_1 = 1$ si $y_1 = 0$. Si la surface de saturation est plane, de sorte que $e^{\mu'_{x_1}} = \frac{p_2}{p_1}$ et $e^{\mu'_{y_1}} = \frac{p_3}{p_1}$, cette équation devient:

$$1 - x_1 = y_1 \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1},$$

ce qui représente une ligne droite qui coïncide avec la branche liquide de la projection de l'isobare p_2 (voir p. 412).

Si μ'_{x_1} et μ'_{y_1} ne sont pas des constantes, c. à d. si le coefficient de y_1 est variable, le lieu géométrique des points pour lesquels $x_2 - x_1 = 0$ n'est évidemment plus une ligne droite, mais une courbe, partant il est vrai, aussi longtemps que $\mu'_{y_1} > \mu'_{x_1}$, du même sommet du triangle. Dans ce cas la ligne pour laquelle $x_2 - x_1 = 0$ ne coïncide plus avec l'isobare de pression p_2. Si l'on pose dans l'équation (19):

$$1 - x_1 = y_1 \frac{e^{\mu'_{y_1}} - 1}{e^{\mu'_{x_1}} - 1}$$

on trouve

$$log \frac{p}{MRT} = \mu_{x_1 y_1} + (1 - x_1) \mu'_{x_1} - y_1 \mu'_{y_1} - 1.$$

Si l'on représente par μ_{10} la valeur de μ pour $x = 1$ et $y = 0$, on a

$$log \frac{p}{p_2} = \mu_{x_1 y_1} + (1 - x_1) \mu'_{x_1} - y_1 \mu'_{y_1} - \mu_{10}.$$

Le deuxième membre de cette équation représente la distance entre le point d'intersection du plan tangent à la surface μ avec l'axe vertical relatif à la deuxième composante et l'ordonnée μ_{10}. Si la surface μ est toujours située au-dessous du plan tangent, comme il est probable, ce deuxième membre est positif et $p > p_2$; et cette inégalité est d'autant plus forte que le point de contact est plus éloigné de la deuxième composante, et que la surface μ s'écarte davantage d'un plan.

Dans l'ordre de succession admis pour p_1, p_2 et p_3, il est imposs
de satisfaire à la condition $y_2 - y_1 = 0$, qui conduirait à

$$1 - y_1 = x_1 \frac{e^{\mu'x_1} - 1}{e^{\mu'y_1} - 1};$$

dans ces conditions le coefficient de x_1 serait en effet plus petit qu
et l'équation

$$1 - y_1 = x_1 \frac{e^{\mu'x_1} - 1}{e^{\mu'y_1} - 1}$$

représenterait bien, pour des valeurs constantes de μ'_{x_1} et μ'_{y_1}, une li
droite passant par le sommet du triangle, mais elle serait extérieur
triangle. Nous y reviendrons tantôt.

Les enveloppes des cordes remplissent le même rôle que les ligne
force dans un champ de force. De même que les tangentes aux ligne
force nous font connaître la direction de la force, mais non sa grand
de même les tangentes aux enveloppes nous apprennent la direc
dans laquelle on trouve la deuxième phase, mais elles ne donnent pa
distance des points 1 et 2. Cette distance est toutefois déterminée
moment que l'on connaît aussi les deux branches des lignes d'é
pression dans le triangle OXY. On trouverait donc la phase qui coex
avec une phase liquide donnée en menant, au point qui représente c
phase liquide, une tangente à l'enveloppe passant par ce point; l'in
section de cette tangente avec la branche vapeur relative à la pres
de la phase liquide nous fait connaître la deuxième phase. En répét
cette opération pour tous les points d'une même enveloppe, on obt
un nouveau lieu géométrique que l'on pourrait appeler la courbe c
juguée de l'enveloppe considérée. Pour trouver une formule repré
tant cette courbe conjuguée nous devrions pouvoir exprimer x_1 et y_1
x_2 et y_2 et substituer ces fonctions de x_2 et y_2 dans l'équation de l
veloppe. Même si la deuxième phase est une vapeur diluée, une pare
substitution n'est généralement pas possible. Ce n'est que dans le
où nous pouvons considérer μ'_{x_1} et μ'_{y_1} comme des constantes qu'
réussit et même sans grandes difficultés. Mettant l'équation de l'en
loppe sous la forme:

$$\left(\frac{x_1}{1 - x_1 - y_1}\right)^{(e^{\mu'y_1} - 1)} = C\left(\frac{y_1}{1 - x_1 - y_1}\right)^{(e^{\mu'x_1} - 1)},$$

ce qui n'est permis que moyennant la constance de μ'_{x_1} et μ'_{y_1}, et tenant compte de ce que:

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1} = \frac{x_2 e^{-\mu' x_1}}{1-x_2-y_2}$$

et

$$\frac{y_1}{1-x_1-y_1} = \frac{x_2 e^{-\mu' x_1}}{1-x_2-y_2},$$

la substitution dans l'équation de l'enveloppe fournit la formule suivante:

$$\left(\frac{x_2 e^{-\mu' x_1}}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{\mu' y_1}-1)} = C\left(\frac{y_2 e^{-\mu' y_1}}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{\mu' x_1}-1)},$$

ou bien

$$\left(\frac{x_2}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{\mu' y_1}-1)} = C'\left(\frac{y_2}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{\mu' x_1}-1)}.$$

Il suit de là que dans les conditions considérées la courbe conjuguée d'une enveloppe de cordes de phases liquides est également une enveloppe de cordes, mais avec une autre valeur pour la constante, savoir $C' = C\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{p_3-p_1}{p_1}}\left(\frac{p_1}{p_3}\right)^{\frac{p_2-p_1}{p_1}}$. Si $p_1 < p_2 < p_3$, le coefficient de C est plus grand que 1, ce qui veut dire que la courbe conjuguée est plus rapprochée de l'hypothénuse. Ce n'est que dans le cas où $p_2 = p_3$ que $C' = C$, mais alors le système n'est ternaire qu'en apparence; l'enveloppe dégénère alors en une ligne droite:

$$x = Cy,$$

et la ligne conjuguée coïncide avec l'enveloppe même.

Nous pouvons également considérer les enveloppes relatives aux phases vapeur. Nous devons alors chercher la projection de la route à suivre pour descendre, le long de la nappe vapeur, du point où la pression est la plus élevée vers le point où la pression est la plus basse, en se déplaçant de manière à avoir toujours droit devant soi la phase liquide coexistante. On obtient l'équation de cette courbe en remplaçant, dans

$$\frac{dx_2}{x_1-x_2} = \frac{dy_2}{y_1-y_2},$$

x_1 et y_1 par leurs valeurs en fonction de x_2 et y_2.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer plus d'une fois, cette op tion ne réussit que lorsque μ'_{x_1} et μ'_{y_1} sont constants. A l'aide de

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1} = \frac{x_2}{1-x_2-y_2} e^{-\mu'_{x_1}}$$

et

$$\frac{y_1}{1-x_1-y_1} = \frac{y_2}{1-x_2-y_2} e^{-\mu'_{y_1}},$$

on trouve une équation différentielle qui ne diffère de celle traitée p. 429 qu'en ce que x_1, y_1, dx_1 et dy_1 ont été remplacés par x_2, y_2, et dy_2, en même temps que μ'_{x_1} et μ'_{y_1} ont été remplacés par $-\mu'$ $-\mu'_{y_1}$. Dans l'intégrale trouvée à ce propos nous devons donc in duire les mêmes modifications, et nous trouvons:

$$\left(\frac{x_2}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{-\mu'_{y_1}}-1)} = C\left(\frac{y_2}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{-\mu'_{x_1}}-1)}$$

ou bien

$$\left(\frac{x_2}{1-x_2-y_2}\right)^{\left(\frac{p_1}{p_3}-1\right)} = C\left(\frac{y_2}{1-x_2-y_2}\right)^{\left(\frac{p_1}{p_2}-1\right)}$$

Cette équation peut d'ailleurs être mise sous la forme:

$$x_2^{\frac{p_2}{p_1}\cdot\frac{p_3-p_1}{p_1}} = C_2 y_2^{\frac{p_3}{p_1}\cdot\frac{p_2-p_1}{p_1}} (1-x_2-y_2)^{\frac{p_3-p_2}{p_1}}.$$

Pour $C_2=0$ on a $x_2=0$, de sorte que l'axe des y est la prem des enveloppes, tout comme pour les phases liquides. Pour $C_2=$ on a $y_2=0$ et $1-x_2-y_2=0$; c. à d. que la dernière enveloppe ici encore constituée par l'axe des x suivi de l'hypothénuse. Bien les équations des deux groupes d'enveloppes soient différentes, l'al des deux espèces de courbes est semblable à plus d'un point de Les dernières enveloppes commencent aussi par être tangentes à l'hy thénuse et sont tangentes à l'axe des x à l'autre extrémité. Elles pré tent une tangente parallèle à l'axe des y, et le lieu géométrique points de contact s'obtient par l'équation

$$x_1 - x_2 = 0$$

ou

$$1 - x_2 = y_2 \frac{1 - e^{-\mu' y_1}}{1 - e^{-\mu' x_1}}$$

ou encore

$$1 - x_2 = y_2 \frac{p_2}{p_3} \cdot \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1},$$

qui représente la branche vapeur de l'isobare de pression p_2. Cette enveloppe aussi possède sa conjuguée qui, tout comme pour les phases liquides, est à son tour une enveloppe à constante plus grande.

Avant de passer à l'examen des enveloppes des cordes dans des cas plus compliqués, notamment dans les cas où il y a un maximum de pression, soit sur les côtés du triangle, soit dans le triangle même, nous allons faire quelques remarques sur les points particuliers de ces courbes, remarques qui ne s'appliquent toutefois qu'au cas où la deuxième phase est une vapeur diluée.

De la forme

$$\frac{x_2}{1 - x_2 - y_2} = \frac{x_1}{1 - x_1 - y_1} e^{\mu' x_1}$$

$$\frac{y_2}{1 - x_2 - y_2} = \frac{y_1}{1 - x_1 - y_1} e^{\mu' y_1}$$

nous déduisons que les enveloppes des cordes ont des tangentes passant par un sommet du triangle quand on a $\mu'_{x_1} = 0$, ou $\mu'_{y_1} = 0$, ou encore $\mu'_{y_1} - \mu'_{x_1} = 0$. Si $\mu'_{x_1} = 0$, la tangente passe par le sommet représentant la troisième composante; si $\mu'_{y_1} = 0$ elle passe par le sommet de la deuxième et si $\mu'_{y_1} = \mu'_{x_1}$, par celui de la première composante.

Les conditions nécessaires pour que la tangente à l'enveloppe soit parallèle à un des côtés du triangle peuvent être déduites des valeurs de $x_2 - x_1$ et $y_2 - y_1$. C'est ainsi que $x_2 - x_1 = 0$ fait connaître la condition pour que la tangente soit parallèle au côté réunissant la première et la troisième composante. Cette condition a la forme

$$\frac{y_1}{1 - x_1} = \frac{e^{\mu' x_1} - 1}{e^{\mu' y_1} - 1}.$$

L'expression $\frac{y_1}{1 - x_1}$ est égale à $tg\, x$, si x représente l'angle que forme avec l'axe des x le rayon vecteur partant de la deuxième composante.

Puisque α est nécessairement $< 45°$, la condition pour qu'il y ait points où la tangente est parallèle à l'axe des y peut s'écrire

$$tg\,\alpha = \frac{e^{\mu' x_1} - 1}{e^{\mu' y_1} - 1}$$

avec $\mu'_{x_1} < \mu'_{y_1}$ si du moins ces deux grandeurs sont positives.

La condition pour que la tangente soit parallèle à l'axe des x s tient en posant $y_2 - y_1 = 0$; elle a la forme

$$\frac{x_1}{1 - y_1} = \frac{e^{\mu' y_1} - 1}{e^{\mu' x_1} - 1}.$$

Comme $\frac{x_1}{1 - y_1} = tg\,\beta$, si β représente l'angle que forme avec l' des y le rayon vecteur partant de la troisième composante, elle peut core s'écrire

$$tg\,\beta = \frac{e^{\mu' y_1} - 1}{e^{\mu' x_1} - 1},$$

et $\mu'_{x_1} > \mu'_{y_1}$ si ces grandeurs sont positives.

La condition pour que la tangente soit parallèle à l'hypothénus déduit de:

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = -1.$$

Il s'ensuit:

$$\frac{y_1}{x_1} = -\frac{e^{\mu' x_1} - 1}{e^{\mu' y_1} - 1}.$$

On voit ainsi que la tangente à l'enveloppe des cordes ne peut parallèle à l'hypothénuse que si μ'_{x_1} et μ'_{y_1} ont des signes différent

Toutes ces relations ne subsistent qu'aussi longtemps que les g deurs μ'_{x_2} et μ'_{y_2} peuvent être considérées comme nulles; et les rè que nous venons de trouver devront certainement subir des correct lorsque la température s'élève et se rapproche d'une des températ critiques. Aussi, dès que T est devenu supérieur p. ex. à $(T_{cr})_2$ et la surface de saturation ne recouvre plus le triangle tout entier enveloppes n'aboutissent-elles plus au sommet de la troisième com sante. Sans connaître l'équation de ces enveloppes, nous trouveron

la manière suivante les particularités que ces courbes présentent dans ces conditions. Dans le plan vertical passant par l'axe OY et dans celui mené par l'hypothénuse, la surface de saturation a de nouveau la forme représentée par la fig. 11 dans *Cont.* II. La première ligne de pente est contenue dans le premier plan et se compose de cette partie de la courbe p de la figure en question qui s'étend jusqu'au maximum, c. à d. jusqu'au point C. Tous les autres points de cette isobare, aussi bien ceux compris entre C et P que ceux qui forment la branche inférieure, représentent des phases coexistantes et appartiennent donc à la courbe conjuguée. La dernière des lignes de pente s'étend au-dessus de l'axe des x et de l'hypothénuse, mais au-dessus de cette dernière elle ne s'étend aussi que jusqu'à la projection du point où la pression est maxima. Toute enveloppe intermédiaire commence par avoir l'allure donnée fig. 13; elle présente encore une tangente verticale, mais elle se termine en un point (projection du point de plissement) avant d'avoir atteint le lieu géométrique qui constitue la limite des points au-dessus desquels s'étend la surface de saturation. Au-dessus de ce point d'arrêt de l'enveloppe, la ligne de pente a atteint sa plus grande hauteur. Mais avant de s'arrêter elle présente un changement d'allure que l'on trouve en calculant la dérivée seconde $\frac{d^2y_1}{dx_1^2}$. De:

$$\frac{dy_1}{dx_1}=\frac{y_2-y_1}{x_2-x_1}$$

il résulte que

$$\frac{d^2y_1}{dx_1^2}dx_1=\frac{(x_2-x_1)(dy_2-dy_1)-(y_2-y_1)(dx_2-dx_1)}{(x_2-x_1)^2},$$

ou bien

$$\frac{d^2y_1}{dx_1^2}dx_1=\frac{(dy_2-dy_1)-\frac{dy_1}{dx_1}(dx_2-dx_1)}{(x_2-x_1)}$$

ou encore

$$\frac{d^2y_1}{dx_1^2}dx_1=\frac{dy_2-\frac{dy_1}{dx_1}dx_2}{(x_2-x_1)}.$$

Sous cette forme, on voit que $\frac{d^2y_1}{dx_1^2}=0$ pour la phase pour laquelle

dx_2 et dy_2 sont nuls; $\frac{d^2y_1}{dx_1^2}$ est donc nul pour la phase qui coexiste
le point de contact critique. Ecrivant

$$\frac{d^2y_1}{dx_1^2}\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{\frac{dy_2}{dx_2} - \frac{dy_1}{dx_1}}{(x_2 - x_1)},$$

on voit qu'au point de plissement, où $x_2 = x_1$ et $\frac{dy_2}{dx_2} = \frac{dy_1}{dx_1}$,
prend une forme indéterminée. Mais, comme les points 2 et 1
situés de part et d'autre du point de plissement, et que le point 2
toujours être placé sur la tangente en 1, tandis que la courbe qui
tient les points 2 passe continûment dans la courbe formée pa
points 1, l'enveloppe devra présenter une inflexion au point de p
ment, où elle s'arrête. La continuation jusqu'au lieu géométriqu
points de contact critique appartient à la courbe conjuguée, et ce
doit, au point où elle rencontre ce lieu géométrique, renverser son s
d'une manière brusque ou continue.

Passons maintenant à l'examen de l'allure des enveloppes des c
dans le cas où il y a un maximum de pression sur un des côt
triangle; nous prendrons ce côté comme axe des x, de sorte que l'
de succession des pressions sera:

$$p_1 < p_2 < p_{12} < p_3.$$

S'il y a un maximum de pression pour une valeur déterminée d
on a $x_2 - x_1 = 0$ et $y_1 = 0$, de sorte qu'au point qui représen
phase à maximum de pression:

$$\mu'_{x_1} = 0.$$

Le lieu géométrique représenté par $\mu'_{x_1} = 0$ (voir p. 407) c
donc ce côté de l'angle droit du triangle qui joint les sommets r
sentant la première et la deuxième composante. Il y a donc da
triangle une série continue de points pour lesquels cette conditio
satisfaite. On ne saurait trouver la forme de ce lieu géométrique
connaître l'équation d'état.

On pourrait la déduire de l'équation de la p. 407, si T_{cr} et p_{cr} ét
connus comme fonctions de x et y. Si l'on admet que T_{cr} est propor

nel à $\frac{a}{b}$ et p_{cr} proportionnel à $\frac{a}{b^2}$, ainsi que cela résulte de la forme que j'ai donnée à l'équation d'état, on trouve que $\mu'_{x_1} = 0$ représente, dans le cas dont il est question, une courbe à faible courbure partant d'un point de l'axe des x et coupant soit l'axe des y, soit l'hypothénuse. Ce sont les valeurs de $(T_{cr})_1$ et $(T_{cr})_2$ et les grandeurs des molécules des composantes 1 et 2 qui déterminent laquelle de ces deux lignes sera coupée. Il y a un cas intermédiaire où $\mu'_{x_1} = 0$ passe par le sommet correspondant à la troisième composante. Dans la fig. 14 j'ai représenté ce lieu géométrique par la ligne DF; j'ai donc supposé qu'elle coupe l'hypothénuse. Au point de vue de la valeur de μ'_{x_1}, le champ du triangle est divisé en deux parties. A gauche de DF la valeur de μ'_{x_1} est positive; elle est négative à la droite de DF. Comme la grandeur μ'_{y_1} ne subit pas de changement de signe dans le cas que nous considérons (sur les lignes AC et BC la pression

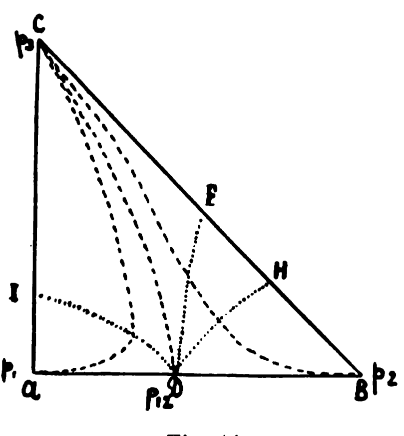


Fig. 14.

n'atteint pas un maximum), la valeur de $\frac{\mu'_{x_1} - 1}{\mu'_{y_1} - 1}$ est positive à gauche de DF et négative à droite. Les points où les enveloppes des cordes présentent une tangente verticale doivent donc rester à droite de DF; par contre, on peut trouver à gauche des tangentes parallèles à l'hypothénuse. Sur la ligne DF même les tangentes passent par C. J'ai représenté par DI le lieu géométrique des points où la tangente est verticale, et par DH celui des points où la tangente est parallèle à l'hypothénuse. On se fait aisément une idée de l'allure des enveloppes elles-mêmes, en la considérant comme une légère modification de ce qu'elle serait si DF etait une droite dirigée vers le sommet C. Dans ces conditions les enveloppes à gauche de DF auraient l'allure représentée fig. 13, à cette modification près qui est la conséquence du fait que l'un des côtés de l'angle droit est plus petit que l'autre; à droite de DF l'allure serait symétrique de celle de la fig. 13 par rapport à l'axe OY, avec la modification qui est

la conséquence du fait que l'angle droit est remplacé par un
obtus. Dans la moitié de gauche le système de droites AD
constitue une limite des enveloppes, dans la moitié de droite le sy
$BD + DC$.

S'il existait encore un maximum de pression sur un des autre
du triangle, p. ex. sur l'axe des y, il y aurait un second lieu géo
que $\mu'_{y_1} = 0$. Si les deux courbes $\mu'_{x_1} = 0$ et $\mu'_{y_1} = 0$ se cou
il existerait un maximum de pression dans le système ternaire;
cas contraire un tel maximum ferait défaut. Les règles que nous
de donner relativement aux points particuliers des enveloppes no
mettent, dans ce cas comme dans d'autres, de trouver l'allure
courbes. Mais je ne m'en occuperai pas davantage. Je crois que
je viens d'en dire a suffisamment montré quelle est l'importance
courbes pour la connaissance d'un système ternaire.

d. Addition d'une troisième composante à un système binaire do

Si l'on ajoute à un système binaire, composé de $1 - x_0$ moléc
la première composante et x_0 de la seconde, une troisième comp
de sorte que la composition finale est $1-x-y$, x, y, on a

$$\frac{x}{1-x-y} = \frac{x_0}{1-x_0}.$$

De cette égalité on déduit

$$\frac{x}{x_0} = 1 - y;$$

d'où l'on conclut que les points qui représentent le système ternai
placés sur une ligne droite, joignant le sommet de l'angle droit au
de l'hypothénuse qui représente le système binaire.

De la forme (12) de la p. 398, où l'on introduit les expression
vées pour $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}$, $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1 \partial y_1}$ et $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y_1^2}$ à la p. 402, et remplaçant dx_1 par —
on trouve:

$$\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_1} = (x_2 - x_1)\left\{\frac{-x_0(1-y)}{x_1(1-x_1-y_1)} + \frac{1}{1-x_1-y_1} + \mu''_{x_1y_1} - x_0\mu'' \right.$$

$$\left. + (y_2 - y_1)\left\{\frac{-x_0}{1-x_1-y_1} + \frac{1-x_1}{y_1(1-x_1-y_1)} + \mu''_{y_1} - x_0\mu''_{x} \right.\right.$$

Cette équation peut s'écrire plus simplement:

$$\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_1}=(x_2-x_1)\{\mu''_{x_1y_1}-x_0\mu''_{x_1}\}+$$
$$+(y_2-y_1)\Big\{\frac{1}{y_1(1-y_1)}+\mu''_{y_1}-x_0\mu''_{x_1y_1}\Big\}.$$

Pour trouver l'équation correspondante relative aux phases vapeur, on n'a qu'à permuter les indices 1 et 2; elle prend donc la forme:

$$\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_2}=(x_1-x_2)\{\mu''_{x_2y_2}-x'_0\mu''_{x_2}\}+$$
$$+(y_1-y_2)\Big\{\frac{1}{y_2(1-y_2)}+\mu''_{y_2}-x'_0\mu''_{x_2y_2}\Big\}.$$

Cette équation se simplifie encore dans le cas où les vapeurs sont très diluées:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_2}=\frac{y_2-y_1}{y_2(1-y_2)},$$

et sous cette forme elle est identique à celle que l'on trouve dans le cas de l'addition d'une deuxième substance à une substance simple, ce que l'on exprimerait en posant $x'_0=0$. De l'égalité de forme de l'*équation* dans ces deux cas on ne peut toutefois pas conclure à l'égalité de forme de la *courbe* $p=f(y_2)$. Nous avons en effet trouvé cette même forme d'*équation* pour un système binaire, et dans ce cas elle représentait pourtant une grande variété de lignes qui donnent la pression en fonction de la composition de la vapeur. Cette grande variété est une conséquence des diverses manières dont y_1 peut dépendre de y_2. De même, cette équation est applicable pour un système ternaire à toute section plane de la nappe vapeur par un plan perpendiculaire au plan du triangle et passant par le sommet; mais toutes ces intersections peuvent présenter une grande variété de formes qui peuvent à leur tour différer de celles d'un système binaire. Nous pouvons cependant nous servir de cette équation pour déduire quelques propriétés générales. On voit p. ex. que $\frac{dp}{dy_2}$ doit être nul s'il y a dans l'intersection choisie un point x_2, y_2 pour lequel on a

$$y_2-y_1=0.$$

Avec l'ordre de succession admis pour les pressions: $p_1 < p_2$
une pareille éventualité est impossible. Dans cette discussion nous
maintenant imaginer que cet ordre de succession soit modifié suiva
circonstances, afin de ne pas devoir faire passer la section c
fois par un autre sommet du triangle. Avec l'ordre $p_1 < p_3$
il y a bien un lieu géométrique pour lequel $y_2 = y_1$, et ce lieu g
trique coïncide avec la ligne contenant les points où la pression
maximum ou un minimum pour toutes les phases vapeur d'une
section. On comprend a priori qu'il doit exister en général un max
ou un minimum sur la section menée par le sommet de la comp
à tension de vapeur intermédiaire, et par le point du côté opposé
pression est égale à cette tension. Mais ce maximum ou ce min
n'a pas la signification qu'il a chez un système binaire. Dans le d
cas les compositions de la vapeur et du liquide sont identiques
un système ternaire on a il est vrai $y_1 = y_2$, mais x_1 et x_2 sont
rents. Aussi, en un pareil point, la pression de la phase liquide
elle pas égale à celle de la phase vapeur, comme c'est le cas po
système binaire présentant un maximum de pression, mais la pr
pression est plus grande que la seconde. Les deux nappes ne se to
pas en un pareil point. Au point conjugué la pression est bien la
mais on reconnaît à l'expression de $\frac{dp}{dy_1}$ que cette grandeur n'e
nulle. En y posant $y_1 = y_2$, on trouve

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1} = (x_2 - x_1)\{\mu''_{x_1 y_1} - x\mu''_{x_1}\}.$$

Le coefficient de $x_2 - x_1$, que l'on peut d'ailleurs écrire $\frac{d\mu'_{x_1}}{dy_1}$, d
de la courbure de la surface μ et, dans tous les cas où cette s
n'est que faiblement courbée, il n'a qu'une petite valeur; ce
que dans des cas très particuliers que ce coefficient est nul. En g
on pourra donc dire que le lieu géométrique de ces pressions m
de liquides ne s'écarte pas beaucoup du lieu géométrique où $y_2 - y_1$
Dans les sections dont nous parlons, ces points à pression maxima
vent évidemment être déterminés immédiatement, dès que l'on a d
les projections des lignes d'égale pression, en menant des tangent
les sommets du triangle.

La valeur de $\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_1}$ prend tout à fait la même forme que

un système binaire si ou bien $x_1 - x_2 = 0$, ou bien $\frac{d\mu_{x_1}}{dy_1} = 0$. La valeur de $x_2 - x_1$ est nulle en premier lieu si la grandeur que nous avons représentée par x_0 est nulle, en second lieu si elle est égale à 1. Mais dans ces cas nous avons réellement affaire à un système binaire, formé dans le premier cas par les composantes 1 et 3 et dans le second par les composantes 2 et 3. Dans le premier cas

$$\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_1} = (y_2 - y_1)\left\{\frac{1}{y_1(1-y_1)} + \mu''_{y_1}\right\}$$

et dans le second, si

$$1 - x_2 - y_2 = 1 - x_1 - y_1, \text{ ou bien } x_2 - x_1 = -(y_2 - y_1),$$

$$\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_1} = (y_2 - y_1)\left\{\frac{1}{y_1(1-y_1)} + \mu''_{y_1} - 2\mu''_{x_1y_1} + \mu''_{x_1}\right\}.$$

On voit aisément que l'expression $\mu''_{y_1} - 2\mu''_{x_1y_1} + \mu''_{x_1}$ a pour le système 2, 3 la même signification que μ''_{y_1} pour le système 1, 3.

L'expression $\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_1}$ prend encore cette forme simple aux points très particuliers où $x_2 - x_1 = 0$, soit à l'intérieur du triangle, soit sur un des côtés, et en ces points où $\frac{d\mu'_{x_1}}{dx_1} = 0$. Mais en général la grandeur $(x_2 - x_1)(\mu''_{x_1y_1} - x_0\mu''_{x_1})$ n'introduira qu'une faible modification dans l'allure de la pression, allure qui sera ainsi déterminée principalement par l'expression $\frac{y_2 - y_1}{y_1(1-y_1)}$.

Cette dernière expression, qui donne la valeur limite de $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1}$ pour $y_1 = 0$ ou $y_1 = 1$ chez un système binaire, et qui doit être augmentée de $(x_2 - x_1)_0 \frac{d\mu'_{x_1}}{dy_1}$ quand il s'agit d'un système ternaire, nous allons l'examiner de plus près.

De la valeur que nous avons trouvée précédemment pour $\frac{y_2 - y_1}{y_1}$, savoir

$$\frac{y_2 - y_1}{y_1} = \frac{(1-y_1)(e^{\mu' y_1} - 1) - x_1(e^{\mu' x_1} - 1)}{(1 - x_1 - y_1) + x_1 e^{\mu' x_1} + y_1 e^{\mu' y_1}},$$

nous déduisons, en posant $y_1 = 0$ et $x_1 = x_0$,

$$\frac{y_2 - y_1}{y_1(1-y_1)} = \frac{(e^{\mu'_{y_1}} - 1) - x_0(e^{\mu'_{x_1}} - 1)}{1 + x_0(e^{\mu'_{x_1}} - 1)} = \frac{e^{\mu'_{y_1}}}{1 - x_0 + x_0 e^{\mu'_{x_1}}} - 1$$

où μ'_{x_1} et μ'_{y_1} ont la même valeur qu'au point dont les coordon sont $x_1 = x_0$ et $y_1 = 0$. Cette valeur qui, pour $x_0 = 0$, est éga $e^{\mu'_{y_1}} - 1$, est égale à $e^{\mu'_{y_1} - \mu'_{x_1}} - 1$ pour $x_0 = 1$, et elle varie co nûment à mesure que x_0 augmente; et la variation de $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1}$ dépen la relation entre μ'_{y_1} et μ'_{x_1}. Cette expression $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1}$ peut passer d' valeur positive à une négative, et inversement. La grandeur μ'_{y_1}— représente la variation de μ le long de l'hypothénuse, quand o déplace vers le sommet, tout comme μ'_{y_1} donne la variation de μ p un déplacement vers le sommet suivant l'axe des y. Si au somme valeur de T_{cr} est plus petite que $(T_{cr})_1$, μ'_{y_1} est positif, et si c valeur de T_{cr} est plus grande que $(T_{cr})_2$, $\mu'_{y_1} - \mu'_{x_1}$ est négatif.

Il n'est pas superflu de mettre en lumière jusqu'à quel haut d la valeur de $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1}$, donnant la direction initiale d'une isobare che système binaire, dépend de la valeur de μ'_{y_1}. D'après des remar précédentes cette valeur est égale à $e^{\mu'_{y_1}} - 1$. Si l'on trace égalem la courbe de vapeur, on a $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_2} = \frac{y_2 - y_1}{y_2}$ et cela est ég $\frac{e^{\mu'_{y_1}} - 1}{e^{\mu'_{y_1}}} = 1 - e^{-\mu'_{y_1}}$. Si l'on trace en outre la ligne des points bles, $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy} = \mu'_{y_1}$. Dans le cas où $\mu'_{y_1} = 0$, nous trouvons zéro $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1}$ comme pour $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_2}$ et $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy}$. Si μ'_{y_1} est positif les trois lignes m tent; elles descendent si μ'_{y_1} est négatif. Si la valeur de μ'_{y_1} est faible, il n'y a plus qu'une très petite différence dans la pente des lignes. Mais si la valeur de μ'_{y_1} était assez considérable, il y aurait très grande différence dans l'inclinaison des trois lignes, et la bra liquide monterait très rapidement. Comme:

$$\mu'_{y_1} = -\frac{f}{T}\frac{dT_{cr}}{dy_1} + \frac{d \log p_{cr}}{dy_1},$$

nous aurons une grande valeur pour μ'_{y_1} si $\frac{dT_{cr}}{dy_1}$ est négatif et g

en valeur absolue, c. à d. si la deuxième composante a un T_{cr} beaucoup plus bas que la première, ce qui serait le cas si l'on comprimait un gaz permanent dans un liquide. Comme T_{cr} ne dépend pas en général d'une façon linéaire de y_1 et que $\frac{d \log p_{cr}}{dy_1}$ n'est pas nul, nous n'admettons pas, en posant

$$\mu'_{y_1} = \frac{f}{T} \{(T_{cr})_1 - (T_{cr})_2\},$$

la valeur exacte de μ'_{y_1}, mais seulement une valeur plus ou moins approchée. Si nous choisissons donc, à la température ordinaire, comme deuxième composante une substance dont le T_{cr} est bien au-dessous de T et pour la première une substance dont le T_{cr} est beaucoup plus élevé, nous ne donnerons pas à μ'_{y_1} une valeur impossible en choisissant 14 ou 15 pour cette valeur. Alors $e^{\mu'_{y_1}}$ est de l'ordre 10^6. Si nous pouvions appliquer les résultats obtenus à l'eau, qui se conduit de façon si anormale, surtout aux basses températures, nous trouverions dans les valeurs des coefficients d'absorption des gaz solubles dans l'eau un moyen pour juger du degré de l'approximation.

D'après nos résultats nous avons pour de petites valeurs de y_1, en négligeant la tension de vapeur de la première composante par rapport à la pression totale:

$$p = p_1 y_1 (e^{\mu'_{y_1}} - 1).$$

Dans cette équation, p_1 représente la tension de vapeur de la première composante. Si nous représentons maintenant par α le coefficient d'absorption de cette composante, et par m_1 et d_1 son poids moléculaire et sa densité, nous avons:

$$y_1 = \frac{m_1}{d_1} \frac{0,0013}{28,8} \alpha p.$$

De ces deux équations nous déduisons, en négligeant l'unité à côté de $e^{\mu'_{y_1}}$:

$$e^{\mu'_{y_1}} = \frac{d_1}{m_1} \frac{28,8}{0,0013} \frac{1}{\alpha p_1}.$$

Si dans cette équation nous posons $d_1 = 1$, $m_1 = 18$, $p_1 = \frac{4,6}{760}$ atm., et $\alpha = 0,02$ comme c'est le cas pour l'azote, nous trouvons pour μ'_{y_1} une valeur comprise entre 16 et 17. Ce résultat prouve que nous pouvons réellement considérer l'équation

$$\mu'_{y_1} = \frac{f}{273}\{(T_{cr})_{H_2O} - (T_{cr})_{N_2}\}$$

comme une approximation.

Si nous avions pris comme deuxième composante une substanc
volatile et dont le T_{cr} fût beaucoup plus élevé que $(T_{cr})_1$ nous au
pu, pour nous faire une idée de la valeur de μ'_{y_1}, de nouveau
usage de l'approximation:

$$\mu'_{y_1} = \frac{f}{T}\{(T_{cr})_1 - (T_{cr})_2\},$$

mais nous aurions trouvé alors pour μ'_{y_1} une valeur négative et très g
et pour $\frac{y_2}{y_1} = e^{\mu'_{y_1}}$ une valeur peu différente de zéro.

Si l'on ajoute une troisième composante à un système binaire de
position x_0 on trouve, comme nous l'avons vu, dans le cas où
infiniment petit:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1} = \frac{e^{\mu'_{y_1}}}{1 - x_0 + x_0 e^{\mu'_{x_1}}} - 1 + (x_2 - x_1)_0\{\mu''_{x_1y_1} - x_0\mu''_{x_1}$$

Les deux branches de l'isobare de cette section présentent déjà i
diatement cette différence avec celles d'un système binaire qu'el
partent pas d'un même point. Ce n'est que quand $(x_2 - x_1)_0$
qu'elles ont le même point de départ. Mais, comme le coefficie
$x_2 - x_1$ dépend de la courbure de la surface μ, l'influence de ce
peut être négligée dans le cas particulier où μ'_{y_1} a une très g
valeur ou si la courbure n'est pas considérable. La valeur de x_0
laquelle $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1} = 0$ est donc donnée d'une manière approchée par

$$x_0 = \frac{e^{\mu'_{y_1}} - 1}{e^{\mu'_{x_1}} - 1}.$$

Ce n'est que dans le cas où $\mu'_{y_1} < \mu'_{x_1}$ que cette équation donne
x_0 une valeur admissible, en supposant bien entendu que ces
grandeurs soient positives [1]).

[1]) Dans ce mémoire je n'ai traité, d'une façon plus ou moins complèt
quelques-unes des propriétés des systèmes ternaires. Bien que je me p
d'examiner encore d'autres de ces propriétés, je crois pouvoir considé
quelque sorte ce qui précède comme une étude complète.

SUR L'ASYMÉTRIE DE LA COURBE ÉLECTROCAPILLAIRE

PAR

J. J. VAN LAAR.

---

1. On sait que la théorie actuelle de l'*Electromètre capillaire* de LIPPMANN est la suivante.

Deux surfaces de mercure, l'une grande (A), l'autre petite (B) — cette dernière dans un tube capillaire — sont séparées par un liquide conducteur C, de l'acide sulfurique dilué, ou une solution de KCl etc. Dans tous les cas il se dissout un peu de mercure et il se forme une solution saturée, quoique très faible, de Hg_2SO_4 ou Hg_2Cl_2 [1]).

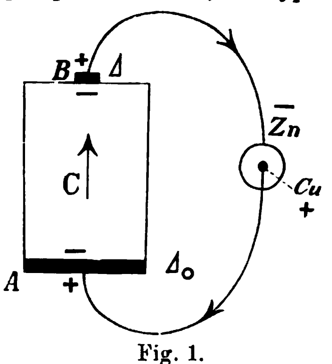


Fig. 1.

Entre le mercure et cette solution il se produit en même temps une différence de potentiel „naturelle''. Comme la concentration des ions $\overset{++}{Hg_2}$, présents dans la solution, est plus grande que celle pour laquelle il y a équilibre entre ces ions et l'électrode de mercure, quelques-uns de ces ions $\overset{++}{Hg_2}$ se condensent sur la surface mercurielle où ils se déchargent immédiatement. Il se forme ainsi, à la surface de séparation du mercure et de la solution, un feuillet électrique avec des électrons positifs du côté du mercure, et des ions négatifs $\overline{\overline{S\,O_4}}$ ou $\overline{Cl}$ du côté du liquide. Représentons par Δ_0 la différence de potentiel $V_2 - V_1$ ainsi produite (l'indice 2 se rapportant à la solution). Dans le cas normal Δ_0 est *négatif*.

---

[1]) Non *Hg Cl*. On a notamment constaté (voir e. a. OGG, *Zeitschr. f. Phys. Chem.*, 27, 298, 1898) que l'ion mercure n'est pas $\overset{+}{Hg}$, mais $\overset{++}{Hg_2}$.

Nous savons toutefois que la valeur absolue de cette différenc potentiel diminue dès que la *concentration* des ions $\overset{++}{Hg_2}$ dans la solu devient plus petite. A un état de dilution extrême elle change de si le mercure prenant une charge négative, la solution une charge posit de sorte que le mercure se comporte alors comme le zinc.

Comment une pareille dilution peut-elle être obtenue à l'une électrodes?

A cet effet nous introduisons une force électromotrice E, ainsi qu représente la figure. Par suite du transport des ions, la solution dev plus riche en ions $\overset{++}{Hg_2}$ dans le voisinage de la grande surface mercuri et s'appauvrit près de la petite. Par suite du transport de $\overset{--}{SO_4}$ ou vers la grande surface, il se condense continuellement des ions (et $\overset{+}{H}$ ou $\overset{+}{K}$) sur la petite. Mais, si le courant de l'élément intercalé eu qu'une très courte durée, la concentration des ions $\overset{++}{Hg_2}$ près d grande surface n'a pratiquement pas changé, tandis que le cha ment est au contraire considérable près de la petite, par suite d densité beaucoup plus grande du courant à cet endroit; d'autant plus la concentration des ions $\overset{++}{Hg_2}$ est faible dès le commencement, par s de la solubilité très faible de Hg_2SO_4 (ou Hg_2Cl_2). Cette diminu considérable de concentration près de la petite surface mercurielle a conséquence que le potentiel y varie rapidement, et l'on conçoit aisé que par suite de cette polarisation „cathodique" le courant cesse bie complètement ou presque [1]). Si E est la force électromotrice de l'élé intercalé, l'intensité du courant sera nulle dès qu'à la petite surface curielle la différence de potentiel, primitivement Δ_0, aura pris une velle valeur Δ telle que

$$E = \Delta - \Delta_0,$$

d'où résulte

$$\underline{\Delta = \Delta_0 + E.}$$

A partir de ce moment la concentration ne variera plus, c. à d. l'état stationnaire sera établi.

Puisque Δ_0 est négatif, Δ prendra la valeur 0 pour une valeur

[1]) Nous faisons abstraction de ce qu'on appelle le „courant résiduel", pr par une lente dépolarisation due à la diffusion; l'intensité de ce courant est en excessivement faible.

fisamment grande de E et changera de signe pour des valeurs de E plus grandes encore. A chaque valeur de E correspond donc une valeur déterminée de Δ, de sorte que, en mesurant pour chacune d'elles la tension superficielle du mercure dans le tube capillaire, on obtiendra une série de valeurs que l'on pourra représenter par une courbe

$$\gamma = f(\Delta) \text{ ou } = F(E),$$

la courbe *électrocapillaire*. C'est sur cette courbe que je me propose de donner ici quelques considérations.

C'est avec intention que j'ai donné les développements précédents d'une façon détaillée, parce qu'il est nécessaire, pour les considérations théoriques qui vont suivre, que l'on se fasse une idée exacte de ce qui se passe dans l'électromètre capillaire, d'après les théories électrochimiques récentes de NERNST, PLANCK et d'autres encore. Les expériences de MM. PALMAER [1]) et SMITH [2]) et de beaucoup d'autres expérimentateurs ont confirmé ces théories d'une façon éclatante, de sorte que l'ancienne théorie de v. HELMHOLTZ, dite du „courant de charge", est actuellement abandonnée. Les forces électromotrices que l'on calcule au moyen de cette dernière théorie ne s'accordent absolument pas avec les données théoriques; par contre, si on les calcule au moyen de la théorie moderne, l'accord est parfait.

II. Nous allons à présent déduire deux relations. La première donnera Δ en fonction de la concentration des ions $\overset{++}{Hg_2}$ dans la solution; la seconde nous fera connaître γ comme fonction de Δ.

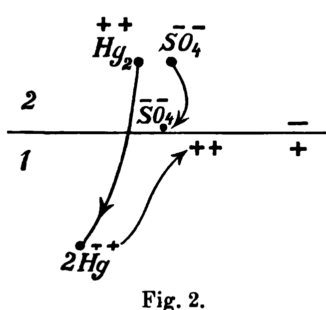


Fig. 2.

Pour trouver les conditions de l'équilibre entre le métal (mercure) et la solution (qui doit donc contenir des ions de ce métal), le métal étant positif, la solution négative, nous allons faire passer virtuellement un ion $\overset{++}{Hg_2}$ de la solution dans le mercure. Je représenterai par μ_2 le potentiel *thermodynamique* moléculaire

1) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 25, 265, 1898; 28, 257, 1899; 36, 664, 1901.
2) *Ibidem*, 32, 433, 1900.

de $\overset{++}{Hg_2}$ en solution et par μ_1 celui de 2 Hg dans le mercure, de que la variation de potentiel thermodynamique est

$$\mu_1 - \mu_2$$

par ion-gramme; si chaque ion-gramme possède une charge $2\varepsilon_0$, l riation de potentiel thermodynamique due au passage d'une quanti $\overset{++}{Hg_2}$ qui correspond à *de* unités électriques sera

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{2\,\varepsilon_0}\, de.$$

Soient maintenant V_2 le potentiel *électrique* de la solution e celui du mercure; la variation d'énergie électrique produite par le sage de *de* unités électriques à travers la couche limite sera

$$(V_1 - V_2)\, de.$$

Il se produit enfin un phénomène accessoire, auquel on n'a pas samment prêté attention jusqu'ici. Dès qu'un ion $\overset{++}{Hg_2}$ passe de la tion dans le mercure, il faut qu'un ion $\overline{S O_4}$ (ou deux ions $\overline{Cl}$) en se dirige vers la couche limite, et il en est de même des deux élec positifs devenus libres dans le mercure. Il se produit donc *des mod tions dans la couche limite*. Soit Φs ce que l'on appelle *l'énergie laire* (*s* est la surface); cette énergie est modifiée par le transport des $\overline{S O_4}$ (ou $\overline{Cl}$) de l'intérieur de la solution vers la limite. Pour le tran d'une quantité de $\overline{S O_4}$ qui correspond à *de* unités électriques, cett riation sera

$$\frac{\partial(\Phi s)}{\partial e}\, de,$$

et nous trouvons ainsi par combinaison de (*a*), (*b*) et (*c*) la cond d'équilibre:

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{2\,\varepsilon_0} + (V_1 - V_2) + \frac{\partial(\Phi s)}{\partial e} = 0,$$

ou bien, posant $\mu_2 - \mu_1 = \mu_{12}$ et $V_2 - V_1 = \Delta$, comme nous l'a fait plus haut:

$$\frac{\mu_{12}}{2\,\varepsilon_0} + \Delta - \frac{\partial \Phi}{\partial \omega} = 0,$$

où $\omega = \frac{e}{s}$ est la *densité superficielle* de la charge de la couche limite.

Si nous étions partis de cette supposition que le mercure est chargé négativement et la solution positivement (et tel est le cas si la concentration des ions $\overset{++}{Hg_2}$ est excessivement faible), nous aurions eu à la couche limite des électrons négatifs dans le mercure, et dans la solution, au lieu d'ions $\overline{S}\,\overline{O_4}$ ou $\overline{Cl}$, des ions positifs $\overset{++}{Hg_2}$. Pour trouver dans ce cas la condition d'équilibre, nous aurions dû faire passer virtuellement $2\,Hg +$ des électrons positifs du mercure dans la solution, où il se serait alors formé $\overset{++}{Hg_2}$. Les électrons négatifs en excès se dirigent alors du mercure vers la couche limite, et dans la solution les ions $\overset{++}{Hg_2}$ ainsi formés se dirigent aussi vers cette couche. Nous aurions obtenu ainsi:

$$\frac{\mu_2 - \mu_1}{2\,\varepsilon_0} + (V_2 - V_1) + \frac{\partial \Phi}{\partial \omega} = 0,$$

où $\frac{\partial \Phi}{\partial \omega}$ se rapporte maintenant au changement du nombre des ions $\overset{++}{Hg_2}$ dans la couche limite. L'équation (2) serait devenue:

$$\frac{\mu_{12}}{2\,\varepsilon_0} + \Delta + \frac{\partial \Phi}{\partial \omega} = 0. \qquad (2\,bis)$$

N'oublions pas que dans (2) comme dans (2 *bis*) la densité superficielle ω de la charge est toujours positive. Δ peut être $+$ of $-$, mais ω est toujours $+$.

M. Planck [1]) a déjà déduit l'équation (2), mais d'une autre manière, et l'a mise sous une autre forme. Nous verrons tantôt combien le terme supplémentaire $\frac{\partial \Phi}{\partial \omega}$ est important pour l'explication de l'asymétrie de la courbe capillaire.

Avant d'aller plus loin et d'exprimer γ en fonction de Δ, nous allons encore faire voir comment on peut déduire de (2) l'expression ordinaire de M. Nernst. A cet effet nous allons négliger le terme $\frac{\partial \Phi}{\partial \omega}$, dont la

[1]) *Wied. Ann.*, 44, 385, 1891.

valeur est généralement petite comparée à celle des deux autres tern
Nous trouvons alors :

$$\Delta = -\frac{\mu_{12}}{2\,\varepsilon_0}.$$

Mais pour μ_{12} nous pouvons écrire:

$$\mu_{12} = \mu_2 - \mu_1 = (\mu_2' + RT \log c) - \mu_1,$$

où, pour des solutions *diluées*, μ_2' est *indépendant* de la concentrat des ions $\overset{++}{Hg_2}$ (ainsi que nous l'avons fait remarquer tantôt, Hg_2SO_4 ou Hg_2Cl_2 — est tellement peu soluble, que les solutions sont t jours excessivement diluées).

Posant maintenant:

$$\mu_1 - \mu_2' = RT \log C,$$

on obtient

$$\mu_{12} = RT \log \frac{c}{C},$$

et par conséquent:

$$\Delta = \frac{RT}{2\,\varepsilon_0} \log \frac{C}{c},$$

ce qui est la formule bien connue de M. Nernst. Elle établit la rela entre Δ et la concentration c des ions $\overset{++}{Hg_2}$ dans la solution. C est constante.

Si l'on exprime Δ en volts et que l'on introduit des logarithmes gaires, le coefficient devient 0,0002 et l'on obtient.

$$\Delta = 0{,}0001\; T \log^{10} \frac{C}{c}.$$

Pour le mercure on a, à 18°, $C = 10^{-33.7}$, du moins si l'on $c = 1$ pour une concentration *normale* des ions $\overset{++}{Hg_2}$. Pour une solu *normale* on trouve donc comme différence de potentiel ($T = 291°$

$$\Delta = 0{,}0291 \times -33{,}7 = -0{,}980 \; Volts,$$

ainsi que M. Neumann et d'autres auteurs encore l'ont déjà trouvé l'expérience. [Dans une solution $\frac{1}{10}$-normale de KCl, où la concentra

de Hg_2Cl_2 est excessivement faible, on trouve (voir OSTWALD) $\Delta =$ — 0,616 Volts].

Par la formule (2*a*) on voit immédiatement que Δ doit changer de signe lorsque $c = C$, c. à d. pour une solution 10^{-34} normale.

III. Exprimons maintenant la tension superficielle γ en fonction de Δ ou ω.

A cet effet nous allons donner à s l'accroissement virtuel ds. Dans cette portion ds on doit donc créer un nouvel état superficiel. Nous avons représenté tantôt par Φ l'augmentation *totale* de l'énergie *thermodynamique* par unité de surface, due à une augmentation de surface, de sorte qu'un accroissement de surface ds est accompagné de la variation d'énergie

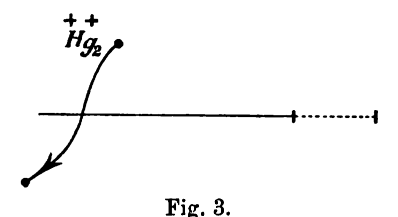


Fig. 3.

$$\Phi ds. \qquad (a)$$

Mais dans ce Φds est également comprise la formation d'un nouveau feuillet électrique, et pour que ce feuillet puisse se former il faut qu'une quantité correspondante d'ions $\overset{++}{Hg_2}$ passe de la solution dans le mercure (nous commencerons de nouveau par supposer le mercure + et la solution —). Dans la solution des ions $\overline{\overline{SO_4}}$ et $\overline{Cl}$ deviennent libres, et dans le mercure des électrons + qui se dirigent vers la nouvelle couche limite. La quantité totale d'ions $\overset{++}{Hg_2}$, nécessaire pour cette charge, correspond évidemment à ωds unités électriques. Or, nous avons vu dans II que la variation d'énergie qui accompagne le passage de de unités électriques à travers la couche limite [cette variation s'obtient en additionnant (*a*) et (*b*)] est:

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{2\,\varepsilon_0}\,de + (V_1 - V_2)\,de,$$

de sorte que pour le passage de ωds unités cette variation est:

$$-\,\omega\left(\frac{\mu_{12}}{2\,\varepsilon_0} + \Delta\right)ds.$$

En vertu de (2) cette expression peut encore s'écrire:

$$-\omega \frac{\partial \Phi}{\partial \omega} ds.$$

La formation d'un nouveau feuillet électrique (mercure $+$, soluti —) exige en outre une quantité (négative) d'énergie électrique $\omega ds (V_2$ $V_1)$, c. à d.

$$\omega ds \,.\, \Delta,$$

de sorte que nous obtenons, par addition de (a), (b) et (c), et représ tant par

$$\gamma ds$$

la quantité d'énergie mécanique qui doit équivaloir aux changeme dont nous venons de parler,

$$\gamma = \Phi - \omega \frac{\partial \Phi}{\partial \omega} + \omega\, \Delta.$$

Puisque ω est toujours positif, nous avons à poser dans le cas co déré (mercure $+$, solution —)

$$\Delta = -k\,\omega,$$

et nous obtenons finalement:

$$\underline{\gamma = \Phi - \omega \frac{\partial \Phi}{\partial \omega} - k\omega^2,}$$

alors que l'ancienne théorie, qui ne tient pas compte du changemen la couche limite, donne simplement $\gamma = \Phi - k\omega^2$. Si le mercure é — et la solution $+$, nous aurions dû, pour rendre possible la format du nouveau feuillet, faire passer 2 Hg $+$ des électrons positifs dan solution, où se serait formé $\overset{++}{Hg_2}$, et dans la déduction précédente la p tion (b) serait issue de

$$\omega \left(\frac{\mu_{12}}{2\,\varepsilon_0} + \Delta\right) ds.$$

Mais en vertu de (2 *bis*) cette expression serait de nouveau deve $= -\omega \frac{\partial \Phi}{\partial \omega} ds$, de sorte que ce terme n'est pas modifié. D'autre p

la variation (négative) d'énergie électrique serait maintenant $\omega ds\,(V_1 - V_2)$, c. à d.

$$-\omega\, ds\, .\, \Delta,$$

mais, comme Δ est maintenant positif et $= k\omega$, nous retrouvons dans ce cas l'équation (3) sans aucune modification.

Cette équation est donc *absolument générale*; elle s'applique au cas où la solution contient à la couche limite des ions négatifs $\overset{--}{SO_4}$ ou $\overset{-}{Cl}$, tout aussi bien qu'au cas où elle contient en cet endroit des ions positifs $\overset{++}{Hg_2}$. Mais — et ceci est très important — le terme $\omega \frac{\partial \Phi}{\partial \omega}$ *n'a pas* la même valeur dans les deux cas, bien que ω ait dans les deux cas la même valeur. Ce serait en effet bien remarquable si la variation d'énergie dans la couche limite, produite par l'addition d'une quantité infiniment petite de $\overset{++}{Hg_2}$, était la même que celle produite par l'addition d'une quantité équivalente de $\overset{--}{SO_4}$ ou $\overset{-}{Cl}$. Tel n'est du reste pas le cas. Les expériences nous apprennent d'une façon très nette que la courbe représentée par (3) *n'est pas* symétrique par rapport à un axe vertical passant par le point où $\omega = 0$, c. à d. qu'elle *n'est pas* une parabole unique et continue, *mais qu'elle est constituée par deux portions paraboliques tout à fait différentes*, qui se rencontrent au point où $\omega = 0$ et dont *seule la branche ascendante* (mercure +, solution —) présente un *maximum tout près* du point où $\omega = 0$ (*non* en ce point *même*).

Pour le bien faire voir, nous commencerons par examiner de quelle manière Φ dépend de ω.

IV. Rappelons à ce propos que Φ représente à proprement parler l'excès du potentiel thermodynamique dans la couche limite sur la valeur de ce potentiel dans le mercure et dans la solution. Dans tous les cas nous pourrons donc écrire:

$$\Phi = (\Phi_0 + \alpha\omega + \beta\omega^2 + \ldots) + A\omega \log c,$$

où c est la concentration des ions $\overset{--}{SO_4}$ ou $\overset{-}{Cl}$ dans la couche limite, ou bien — quand Δ change de signe — celle des ions $\overset{++}{Hg_2}$. La constante A peut être positive ou négative. Si la charge est distribuée de telle manière qu'elle pénètre assez profondément dans la couche limite, ainsi que les expériences semblent le prouver dans le cas où des ions $\overset{++}{Hg_2}$

donnent à la solution une charge positive (le mercure est alors — est positif. Tel est donc le cas pour la branche descendante de la c électrocapillaire. Mais si la charge reste plutôt à la surface de la co comme cela paraît être le cas quand la solution est chargée négativ par des ions $S\bar{O}_4$ ou $\bar{Cl}$ (le mercure est alors +), A est négatif. C est réalisé le long de la branche ascendante.

Si nous remplaçons maintenant c par $a\omega$, il vient:

$$\omega \frac{\partial \Phi}{\partial \omega} = (x\omega + 2\beta\omega^2 + \ldots) + A\omega \log a\omega + A\omega,$$

et notre équation (3) devient:

$$\underline{\underline{\gamma = \Phi_0 - A\omega - (k + \beta)\,\omega^2.}}\ ^{1)}$$

Telle est l'équation exacte de la courbe électrocapillaire, et d suite nous déterminerons pour les deux parties de la courbe — à g et à droite du point où $\omega = 0$ — les valeurs de Φ_0, A et $k + \beta$

On voit aisément que le maximum s'observe, sur l'une ou l branche, pour

$$\omega_m = -\frac{A}{2(k+\beta)}.$$

Comme $k + \beta$ est toujours positif, ce maximum n'existe (ω doi jours être +) que si A est *négatif*, donc sur la branche ***ascen*** La valeur de ce maximum est donnée par

$$\gamma_m = \Phi_0 + \frac{A}{4(k+\beta)}.$$

Avant de soumettre au calcul une série d'expériences de M. S nous allons mettre l'équation (4) sous une forme où nous introd comme argument non pas ω, mais la force électromotrice de l'él intercalé. D'après (1) nous avons notamment:

$$\Delta = \Delta_0 + E.$$

---

[1]) Dans cette équation, Φ_0 est encore une fonction de la concentration de trolyte, ainsi que les expériences de M. Smith le prouvent du reste. Voi Ostwald, Lehrbuch I, p. 531 et suivv.; Euler, *Zeitschr. f. phys. Chen* 625, 1899; 39, 564, 1901.

Pour la branche *descendante* (Δ positif) on a

$$\Delta = k\omega,$$

de sorte que l'équation (4) peut s'écrire:

$$\gamma = \Phi_0 - A\frac{\Delta}{k} - (k+\beta)\frac{\Delta^2}{k^2},$$

ou bien

$$\gamma = \Phi_0 - \frac{A}{k}(\Delta_0 + E) - \frac{k+\beta}{k^2}(\Delta_0 + E)^2. \qquad (a)$$

Pour la branche *ascendante* (Δ négatif) on a

$$\dot{\Delta} = -k\omega,$$

et l'on trouve:

$$\gamma = \Phi_0 + \frac{A}{k}(\Delta_0 + E) - \frac{k+\beta}{k^2}(\Delta_0 + E)^2. \qquad (b)$$

En effectuant les calculs on obtient:

$$\gamma = \left[\Phi_0 \mp \frac{A}{k}\Delta_0 - \frac{k+\beta}{k^2}\Delta_0{}^2\right] + \left[-2\frac{k+\beta}{k^2}\Delta_0 \mp \frac{A}{k}\right] - \frac{k+\beta}{k^2}E^2, \qquad (5)$$

où le signe supérieur se rapporte à la branche descendante et le signe inférieur à la branche ascendante. Cette expression est de la forme

$$\gamma = a + bE - cE^2, \qquad (6)$$

et nous nous proposons maintenant de déterminer les coefficients a, b et c.

J'ai choisi, pour effectuer ces calculs, une série d'expériences de M. Smith [1]) avec une solution $^1/_{10}$-normale de KCl comme électrolyte. La concentration de Hg_2Cl_2 dans cette solution est excessivement faible, et la différence de potentiel entre la solution et le mercure dans cette électrode normale est connue avec très grande précision (Ostwald) [2]); elle est notamment

$$\Delta_0 = -0{,}616 \textit{ Volts}.$$

---

[1]) *Zeitschr. f. Phys. Chem.*, 32, 460 et 467, 1900.

[2]) *Ibidem*, 35, 335, 1900.

Il est donc aisé de déterminer le point où ω (ou Δ) $= 0$. La rel
$\Delta = \Delta_0 + E$ donne en effet:

$$E = -\Delta_0 = 0{,}616\ \mathit{Volts}.$$

Dans les expériences de M. SMITH, E est exprimé en des unités t
que $E = 500$ correspond à 0,102 Volts. Chez M. SMITH la valeur 0
Volts $= 6{,}04 \times 0{,}102$ Volts correspond donc à

$$E = 6{,}04 \times 500 = \mathbf{3020}.$$

V. Pour le calcul de la branche *descendante* nous n'avons donc à
compte que de ces valeurs de E qui sont plus grandes que 3020.
ai déduit:

$$a = 29{,}766 \quad b = \frac{0{,}8318}{0{,}102} \quad c = \frac{0{,}090}{(0{,}102)^2}.$$

Le tableau suivant prouve que ces valeurs reproduisent la bra
descendante d'une manière très précise.

	γ calculé.	Observé.	D
$E = 3000 = 6 \times 0{,}102$ V.	$\gamma = 29{,}77 + 4{,}99 - 3{,}24 = 31{,}52$	31,41	+
$3500 = 7$ "	$5{,}82 - 4{,}41 = 31{,}18$	31,20	−
$4000 = 8$ "	$6{,}65 - 5{,}76 = 30{,}66$	30,70	−
$4500 = 9$ "	$7{,}48 - 7{,}29 = 29{,}97$	29,99	−
$5000 = 10$ "	$8{,}32 - 9{,}00 = 29{,}09$	29,10	−
$5500 = 11$ "	$9{,}15 - 10{,}89 = 28{,}03$	28,00	+
$6000 = 12$ "	$9{,}98 - 12{,}96 = 26{,}79$	26,72	+
$6500 = 13$ "	$10{,}81 - 15{,}21 = 25{,}37$	25,33	+
$7000 = 14$ "	$11{,}65 - 17{,}64 = 23{,}78$	23,79	−
$7500 = 15$ "	$12{,}48 - 20{,}25 = 22{,}00$	22,00	±
$8000 = 16$ "	$13{,}31 - 23{,}04 = 20{,}04$	20,01	+
$8500 = 17$ "	$14{,}14 - 26{,}01 = 17{,}90$	17,90	±
$9000 = 18$ "	$14{,}97 - 29{,}16 = 15{,}58$	15,60	−

La formule (6), où l'on a donné à a, b, c les valeurs précédentes, r
sente donc la branche descendante avec une remarquable précisio
nous faisons abstraction de la valeur $E = 3000$ qui, d'après ce que
venons de dire, n'appartient déjà plus à cette branche, l'écart ne dé
nulle part $^1/_6$ %, sauf une seule fois ($E = 6000$) où il est de $^1/_4$ %

Remplaçant dans (6) E par la valeur $6{,}04 \times 0{,}102$, nous trou
la valeur de γ relative à $\omega = 0$, c. à d. Φ_0:

$$\Phi_0 = \mathbf{31{,}508}.$$

Pour trouver les valeurs de $\frac{A}{k}$ et $\frac{k+\beta}{k^2}$ nous combinons (5) et (6):

$$\frac{k+\beta}{k^2} = c = \frac{0,090}{(0,102)^2} = \mathbf{8,651}$$

$$-2\frac{k+\beta}{k^2}\Delta_0 - \frac{A}{k} = b = \frac{0,8318}{0,102}.$$

Cette dernière équation donne, si nous faisons usage de $\Delta_0 = -0,616$,

$$\frac{A}{k} = 2 \times \frac{0,090}{(0,102)^2} \times 0,616 - \frac{0,8318}{0,102} = 10,658 - 8,155 = \mathbf{2,503}.$$

Il est presque inutile de faire remarquer que, d'après le mode de calcul de Φ_0, l'égalisation du premier terme de (5) avec $a = 29,766$ donnerait pour $\frac{A}{k}$ identiquement la même valeur.

Pour la branche *descendante* nous pouvons donc écrire, ou bien (équ. 6)

$$\gamma = 29,766 + \frac{0,8318}{0,102}E - \frac{0,090}{(0,102)^2}E^2 \qquad (7)$$

ou bien (équ. 4) $\gamma = \mathbf{31,508} - \mathbf{2,503}\,\Delta - \mathbf{8,651}\,\Delta^2$,

où nous avons de nouveau remplacé $k\omega$ par Δ. (Δ est positif).

Pour le calcul de la branche *ascendante* nous devons tenir compte des valeurs de E comprises entre 0 et 3000. J'ai trouvé ainsi comme valeurs les plus probables:

$$a = 25,456, \quad b = \frac{2,153}{0,102}, \quad c = \frac{0,1906}{(0,102)^2}.$$

On voit immédiatement que nous avons en effet affaire ici à une branche parabolique tout autre que chez la branche descendante de la courbe électrocapillaire. La valeur de b est ici environ 3 fois, la valeur de c au moins 2 fois plus grande. La branche ascendante a donc une pente plus forte que la branche descendante, et c'est en effet ce que nous apprennent toutes les expériences.

Commençons de nouveau par soumettre au contrôle les valeurs trou-

vées pour a, b, c. Nous devons à ce propos faire remarquer immé ment que les données expérimentales relatives à la branche ascen sont peu nombreuses, et que d'autre part les expérimentateurs eux-n les qualifient d'incertaines [1]).

L'accord entre le calcul et l'expérience peut néanmoins être cons comme satisfaisant, ainsi que le prouve le tableau suivant:

	γ calculé.	Ob-servé.	
$E = 0 = 0 \times 0{,}102$ V.	$\gamma = 25{,}46 + 0{,}00 - 0{,}00 = 25{,}46$	24,78?	+
$500 = 1$ „	$2{,}15 - 0{,}19 = 27{,}42$	27,40	+
$1000 = 2$ „	$4{,}31 - 0{,}76 = 29{,}00$	29,00	±
$1500 = 3$ „	$6{,}46 - 1{,}72 = 30{,}20$	30,20	±
$2000 = 4$ „	$8{,}61 - 3{,}05 = 31{,}02$	30,65?	+
$2500 = 5$ „	$10{,}77 - 4{,}77 = 31{,}46$	31,33	+
$3000 = 6$ „	$12{,}92 - 6{,}86 = 31{,}51$	31,41	+

Les valeurs de γ qui correspondent à $E = 0$ et $E = 2000$, s $\gamma = 24{,}78$ et $\gamma = 30{,}65$, ont été affectées d'un point d'interrog par l'expérimentateur lui-même (l. c. pp. 460 et 467); nous avons le droit d'en faire abstraction. Le plus grand écart est d'environ Faisons encore remarquer que pour $E = 3020 = 6{,}04 \times 0{,}102$ les valeurs de a, b, c conduisent à $\Phi_0 = 31{,}51$, en bon accord a valeur trouvée sur la branche descendante. Les deux branches pa liques se coupent donc sur l'ordonnée $\omega = 0$.

De la même manière que tantôt, nous trouvons les valeurs de $\frac{k}{\ }$

et $\frac{A}{k}$:

$$\frac{k+\beta}{k^2} = c = \frac{0{,}1906}{(0{,}102)^2} = \mathbf{18{,}320}$$

$$-2\frac{k+\beta}{k}\Delta_0 + \frac{A}{k} = b = \frac{2{,}153}{0{,}102},$$

d'où, introduisant $\Delta_0 = -0{,}616$:

$$\frac{A}{k} = -2 \times \frac{0{,}1906}{(0{,}102)^2} \times 0{,}616 + \frac{2{,}153}{0{,}102} =$$

$$= -22{,}570 + 21{,}108 = -\mathbf{1{,}4}$$

[1]) Voir e. a. Smith, *loc. cit.* p. 455.

$\frac{A}{k}$ est donc négatif, ce qui veut dire que la charge négative (ions $\overline{Cl}$) se trouve dans la solution à la surface de la couche limite, et non dans la profondeur, comme c'est le cas pour la charge positive des ions $\overset{++}{Hg_2}$.

Pour la branche *ascendante* nous pouvons donc écrire:

$$\left.\begin{aligned} \gamma &= 25,456 + \frac{2,153}{0,102} E - \frac{0,1906}{(0,102)^2} E^2 \\ \text{ou bien} \quad \gamma &= \mathbf{31,508} - \mathbf{1,462}\, \Delta - \mathbf{18,320}\, \Delta^2, \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

où nous avons écrit $k\omega = - \Delta$ (Δ est ici négatif).

Pour le calcul du *maximum* présenté par la branche ascendante, nous tirons de la première de ces équations $\left(E_m = \frac{b}{2c}\right)$:

$$E_m = \frac{2,153}{2 \times 0,1906} \times 0,102 = 5,65 \times 0,102 \ \textit{Volts},$$

c. à d.

$$E_m = 5,65 \times 500 = \mathbf{2820},$$

et $\gamma_m = a + \frac{b^2}{4c}$ devient alors:

$$\gamma_m = 25,456 + \frac{(2,153)^2}{4 \times 0,1906} = 25,456 + 6,080 = \mathbf{31,54}.$$

La branche descendante ne présente pas de maximum, puisque ce dernier s'observerait pour une valeur négative de Δ, et Δ doit être positif en cet endroit.

Nous voyons que l'endroit où γ est maximum ($E = 2820$) *ne* coïncide *pas* avec l'endroit où $\omega = 0$ ($E = 3020$, voir plus haut). La différence n'est pas grande, mais est encore de (6,04 — 5,65) 0,102 Volts = **40** *millivolts*. Dans d'autres exemples elle peut évidemment être plus grande encore; elle est notamment déterminée par la valeur de A.

La fig. 4 donne la représentation précise des deux portions paraboliques. Les lignes pointillées indiquent quelle serait l'allure de ces courbes si elles étaient prolongées de l'autre côté de l'axe $\Delta = 0$.

J'ai porté en abscisses les forces électromotrices E de l'élément intercalé, par portions de 500 = 0,102 Volts, c. à d. que les nombres 1, 2,

3 etc. signifient 1×500, 2×500 et ainsi de suite. La branche ascendante est AP; s'il n'y avait pas de discontinuité pour $\Delta = 0$ elle

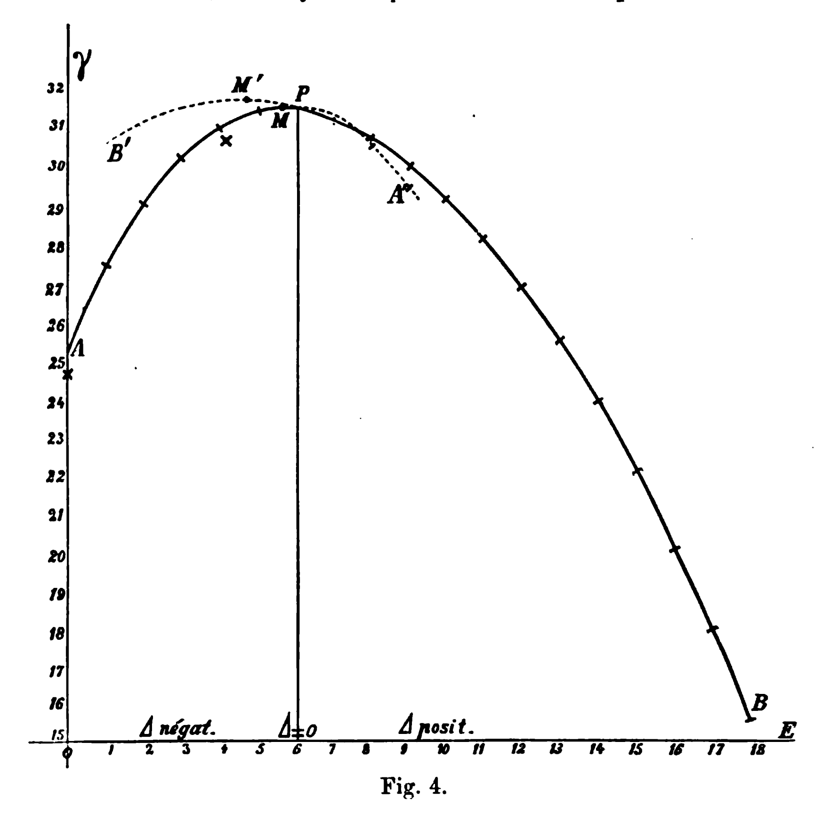


Fig. 4.

continuerait suivant PA'. Le maximum est en M, un peu à gauche du point de rencontre des deux portions paraboliques. La branche descendante est BP, qui se prolongerait suivant PB'. Son maximum est en M'. La veritable courbe est ainsi APB. Dans l'échelle à laquelle la figure précédente a été construite, les valeurs expérimentales concordent parfaitement avec les valeurs calculées; seules celles relatives à $E = 0$ et $E = 4 \times 0,102$ (avec ?) présentent un écart notable (les valeurs expérimentales sont représentées par une croix sur la figure).

En résumé, nous sommes arrivés dans ce qui précède aux conclusions suivantes :

1°. Un examen théorique précis de l'électromètre capillaire nous apprend que la tension superficielle n'est pas exprimée, en fonction de la

charge du feuillet, par la simple équation $\gamma = \Phi_0 - k\omega^2$, mais par la relation

$$\gamma = \Phi_0 - A\omega - (k + \beta)\,\omega^2.$$

2°. Les coefficients A et β ne sont pas les mêmes pour une charge négative de la solution (Δ négatif) et une charge positive. Dans le premier cas, — pour une solution $^1/_{10}$-normale de KCl —, $k + \beta$ est au moins deux fois plus grand que dans le second, et de plus A est négatif dans le premier cas et positif dans l'autre.

3°. La courbe électrocapillaire se compose donc de *deux* portions paraboliques bien distinctes, qui se rejoignent pour $\Delta = 0$ et dont la portion ascendante a une pente beaucoup plus forte que la descendante.

4°. La portion ascendante a un maximum qui *ne* coïncide *pas* nécessairement avec l'endroit où $\Delta = 0$. Dans notre cas la différence est de 40 millivolts.

5°. Nous avons ainsi expliqué toutes les particularités de la courbe électrocapillaire qui étaient restées inexpliquées jusqu'ici.

6°. D'après le 4° l'electromètre capillaire de Lippmann est un appareil qui ne mérite aucune confiance quand il s'agit de déterminer exactement des différences de potentiel entre un métal et un électrolyte.

LA CONFIGURATION FORMÉE PAR LES DROITES D'UNE SURFACE DU QUATRIÈME DEGRÉ A CONIQUE DOUBLE

PAR

J. DE VRIES.

La petite note suivante donne une méthode simple pour trouver le nombre et la position relative des droites situées sur une surface quartique S^4 à conique double δ^2.

1. Soient φ^4 et ψ^4 deux sections planes de S^4. Déterminons le degré de la surface réglée R, engendrée par une droite qui s'appuie sur δ^2, φ^4 et ψ^4.

La conique δ^2 est une courbe de multiplicité 12. En effet, les surfaces coniques qui, d'un point de δ^2 comme centre, projettent les courbes φ^4 et ψ^4, ont en commun douze droites qui s'appuient en trois points distincts sur δ^2, φ^4 et ψ^4.

On trouve de même que φ^4 et ψ^4 sont des courbes quadruples de R.

Le plan de φ^4 contient huit droites de R. Chacune d'elles passe par un des points doubles de φ^4 (ou elle rencontre δ^2) et par une des quatre intersections de φ^4 et ψ^4.

Puisque le plan de φ^4 a en commun avec R ces huit droites et la ligne quadruple φ^4, la surface réglée est d'ordre 24.

Considérons les points que R^{24} a en commun avec une troisième section plane χ^4 de S^4. En chaque point où χ^4 rencontre φ^4 ou ψ^4, la surface R^{24} est rencontrée quatre fois par χ^4. De plus, on trouve 2×12 intersections en chacun des points doubles de χ^4.

Par chacune des $4 \times 24 - 2 \times 4 \times 4 - 2 \times 2 \times 12$ intersections restantes de R^{24} et χ^4, il passe une droite qui rencontre les courbes δ^2, φ^4, ψ^4 et χ^4 en quatre points distincts, de sorte qu'elle a cinq points communs avec S^4.

La surface S^4 contient par conséquent *seize* droites.

2. Soit a une de ces droites. Considérons la surface réglée A, ayant pour directrices a, δ^2 et φ^4.

La surface conique à directrice φ^4 et dont le centre est placé sur a

rencontre δ^2 en trois points qui n'appartiennent ni à φ^4, ni à a. Par suite, a est une droite triple de A.

On trouve de même que δ^2 est une courbe triple de la surface A. Puisque le plan de δ^2 ne peut pas contenir de génératrices de cette surface, celle-ci doit être d'ordre 6.

Enfin φ^4 est une courbe simple de A^6; son plan renferme évidemment deux génératrices de A^6.

Cette surface A^6 a en commun avec la courbe ψ^4 $4 \times 6 - 3 - 2 \times 2 \times 3 - 4$ points qui ne sont pas situés sur une des lignes a, δ^2 ou φ^4. Il en résulte qu'il y a cinq droites qui coupent a, δ^2, φ^4 et ψ^4 en quatre points distincts.

Par suite toute droite S^4 est rencontrée par *cinq* droites de cette surface.

3. Il est impossible que trois droites a_1, a_2 et a_3 de S^4 soient situées dans un même plan. En effet, comme chacune d'elles rencontre δ^2, cette conique devrait passer par l'intersection de a_1 et a_2 et s'appuyer sur a_3; le plan de la conique double contiendrait alors encore une droite de S^4, savoir l'intersection complémentaire du plan $(a_1\,a_2\,a_3)$ avec S^4.

Soient a et b deux droites de S^4 qui ne se rencontrent pas. Puisqu'elles sont coupées tout au plus par dix droites de S^4, il y a au moins quatre droites qui ne s'appuient ni sur a, ni sur b.

Soit c une telle droite. L'hyperboloïde défini par a, b, c rencontre δ^2 encore en un point D. La génératrice menée par D a cinq points communs avec S^4. Il s'appuie donc, sur trois droites arbitraires de S^4, *une* quatrième droite de cette surface.

4. Considérons l'hyperboloïde qui renferme les droites a_1 et a_2 de S^4 et la conique δ^2. Soit P un point qu'il a en commun avec S^4 et qui n'est situé sur aucune de ces trois lignes. La transversale de a_1 et a_2, menée par P, appartient évidemment à S^4, de sorte que l'intersection complémentaire des deux surfaces se compose de deux droites α_1 et α_2 qui s'appuient sur a_1 et a_2.

En dehors des deux droites a_1 et a_2, la droite α_1 rencontre encore trois droites de S^4; désignons les par a_3, a_4 et β_1.

Tout système formé par deux des cinq droites a_1, a_2, a_3, a_4 et β_1 est encore rencontré par une droite de S^4.

Convenons de désigner par:

$$\alpha_3,\ \alpha_4,\ b_1,\ b_2,\ b_3,\ b_4,\ \beta_2,\ \beta_3 \text{ et } \beta_4$$

les deuxièmes transversales des couples:

$$(a_1, a_3), (a_1, a_4), (a_1, \beta_1), (a_2, \beta_1), (a_3, \beta_1), (a_4, \beta_1), (a_3, a_4),$$
$$(a_2, a_4) \text{ et } (a_2, a_3).$$

Ces neuf droites sont distinctes, cela va sans dire (§ 3).

Alors les seize droites de S^4 sont représentées par a_k, b_k, α_k, β_k où l'on doit poser successivement $k = 1, 2, 3$ et 4.

Puisque le plan mené par a_1 et α_2 ne peut pas contenir une troisième droite, α_2 ne s'appuie pas sur les droites α_3, α_4 et b_1, rencontrées par a_1. De même, α_2 ne coupe pas les transversales β_3, β_4 et b_2 de a_2.

Il s'ensuit que α_2 rencontre encore les droites β_2, b_3 et b_4.

On trouve de la même manière que les droites α_3, α_4 et b_1 sont coupées respectivement par les triples (b_2, b_4, β_3), (b_2, b_3, β_4) et $(\beta_2, \beta_3, \beta_4)$.

Finalement, on voit que b_2, b_3 et b_4 rencontrent encore respectivement les droites β_2, β_3 et β_4.

La position relative des seize droites peut maintenant être représentée par le tableau suivant, où chaque signe × indique l'intersection de deux droites dont les symboles se trouvent dans la même ligne et la même colonne.

	α_1	α_2	α_3	α_4	β_1	β_2	β_3	β_4	b_1	b_2	b_3	b_4	a_1	a_2	a_3	a_4
a_1	×	×	×	×					×							
a_2	×	×					×	×		×						
a_3	×		×			×		×			×					
a_4	×			×		×	×					×				
b_1					×	×	×	×					×			
b_2			×	×	×	×								×		
b_3		×		×	×		×								×	
b_4		×	×		×			×								×
β_1	×								×	×	×	×				
β_2		×							×	×					×	×
β_3			×						×		×			×		×
β_4				×					×			×		×	×	
α_1					×								×	×	×	×
α_2						×					×	×	×	×		
α_3							×			×		×	×		×	
α_4								×		×	×		×			×

5. Considérons les droites a_1, a_2 et a_3 qui ne se rencontrent pas. Elles ne sont pas coupées par les droites a_4, b_4 et β_1. Puisque b_4 s'appuie sur a_4 et sur β_1, tandis que a_4 et β_1 ne se rencontrent pas, on peut distinguer deux sortes de quaternes, formés par quatre droites qui n'ont aucun point commun.

Un quaterne de la première espèce appartient à un quinterne de droites qui ne se coupent pas; c'est ainsi que du quaterne a_1, a_2, a_3, a_4 on forme un tel quinterne par l'adjonction de la droite β_1.

Un quaterne de la seconde espèce ne fait pas partie d'un tel quinterne.

Observons que les ternes (a_1, a_2, a_3), (a_1, a_2, b_4), (a_1, a_3, b_4) et (a_2, a_3, b_4), dont se compose le quaterne (a_1, a_2, a_3, b_4) de deuxième espèce, s'appuient respectivement sur les droites α_1, α_2, α_3, β_4.

Comme ces droites forment de nouveau un quaterne de deuxième espèce, on peut réunir les huit droites considérées en un *double-quatre*:

$$\left.\begin{matrix} a_1 & a_2 & a_3 & b_4 \\ \beta_4 & \alpha_3 & \alpha_2 & \alpha_1 \end{matrix}\right\} \text{I.}$$

Dans cet arrangement, chaque droite de la première ligne coupe les droites de la deuxième ligne mais d'une autre colonne.

Les huit autres droites de S^4 forment un deuxième double-quatre, savoir

$$\left.\begin{matrix} b_1 & b_2 & b_3 & a_4 \\ \alpha_4 & \beta_3 & \beta_2 & \beta_1 \end{matrix}\right\} \text{I.}$$

On peut encore former des double-quatre des types suivants:

$$\left.\begin{matrix} a_1 & b_2 & b_3 & b_4 \\ \beta_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} b_1 & a_2 & a_3 & a_4 \\ \alpha_1 & \beta_2 & \beta_3 & \beta_4 \end{matrix}\right. \quad \text{(II)}$$

$$\left.\begin{matrix} a_1 & a_2 & \beta_1 & \beta_2 \\ b_2 & b_1 & \alpha_2 & \alpha_1 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} a_3 & b_4 & \alpha_4 & \beta_3 \\ a_4 & b_3 & \alpha_3 & \beta_4 \end{matrix}\right. \quad \text{(III)}$$

$$\left.\begin{matrix} a_3 & a_4 & \alpha_2 & \beta_1 \\ b_3 & b_4 & \alpha_1 & \beta_2 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} a_1 & b_2 & \beta_3 & \beta_4 \\ a_2 & b_1 & \alpha_4 & \alpha_3 \end{matrix}\right. \quad \text{(IV)}$$

Du type (II) il n'y a qu'un seul exemple; il y en a trois de chacun des trois autres.

6. On peut démontrer que la configuration des seize droites de S^4 est équivalente à la configuration qu'on obtient en supprimant une droite d'une surface cubique et les dix droites qui s'appuient sur elle.

Pour le faire voir nous allons remplacer

$$a_1, b_2, b_3, b_4;\ \beta_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4;\ b_1, a_2, a_3, a_4;\ \alpha_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$$

respectivement par

$$p_1, p_2, p_3, p_4;\ q_1, q_2, q_3, q_4;\ c_{15}, c_{25}, c_{35}, c_{45};\ c_{16}, c_{26}, c_{36}, c_{46}.$$

On peut alors grouper les double-quatre dans les types suivants:

$$\left.\begin{matrix} p_1 & p_2 & p_3 & p_4 \\ q_1 & q_2 & q_3 & q_4 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} \end{matrix}\right. \quad \text{(1 ex.)}$$

$$\left.\begin{matrix} p_1 & c_{25} & c_{35} & p_4 \\ c_{46} & q_3 & q_2 & c_{16} \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} c_{15} & p_2 & p_3 & c_{45} \\ q_4 & c_{36} & c_{26} & q_1 \end{matrix}\right. \quad \text{(3 ex.)}$$

$$\left.\begin{matrix} p_1 & c_{25} & q_1 & c_{26} \\ p_2 & c_{15} & q_2 & c_{16} \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} c_{35} & p_4 & q_4 & c_{36} \\ c_{45} & p_3 & q_3 & c_{46} \end{matrix}\right. \quad \text{(3 ex.)}$$

$$\left.\begin{matrix} c_{35} & c_{45} & q_2 & q_1 \\ p_3 & p_4 & c_{16} & c_{26} \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} p_1 & p_2 & c_{36} & c_{46} \\ c_{25} & c_{15} & q_4 & q_3 \end{matrix}\right. \quad \text{(3 ex.)}$$

On voit aisément que les seize droites forment une configuration de la même espèce que celle qui résulte du système des droites p_k, q_k, c_{kl} (où $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ et $l = 2, 3, 4, 5, 6$) d'une surface cubique, si l'on fait abstraction de la droite c_{56} et des couples (p_5, q_6), (p_6, q_5), (c_{12}, c_{34}), (c_{13}, c_{24}), (c_{14}, c_{23}) qui s'appuient sur c_{56}.

OBSERVATIONS SUR LA ROTATION MAGNÉTIQUE DU PLAN DE POLARISATION DANS UNE BANDE D'ABSORPTION

PAR

P. ZEEMAN.

Les difficultés que l'on rencontre quand on veut se servir de la théorie de l'émission pour expliquer l'influence d'un champ magnétique sur les raies spectrales, on les évite en partie en considérant l'absorption, et c'est là la raison pour laquelle M. VOIGT [1]) a abordé le problème de la seconde manière, bien que cette méthode ne permette pas d'expliquer le mécanisme du phénomène comme on le fait dans la théorie de LORENTZ [2]). Dans la théorie de VOIGT on trouve la séparation d'une ligne spectrale par un champ magnétique comme séparation d'une bande d'absorption.

Cette théorie a cependant pu prédire quelques particularités de cette séparation [3]), particularités que l'expérience a d'ailleurs confirmées [4]).

Elle a établi en outre une étroite relation entre cette séparation magnétique des raies spectrales et le phénomène, connu depuis longtemps, de la rotation du plan de polarisation sous l'action de forces magnétiques [5]).

Il y a pourtant une conséquence de la théorie de VOIGT [6]), relative à la rotation du plan de polarisation dans une bande d'absorption, qui semble être en désaccord avec les observations de M. CORBINO [7]) et ne

[1]) VOIGT, *Wied. Ann.*, 67, 345, 1899.

[2]) Pour la comparaison des avantages des théories de LORENTZ et de VOIGT, voir LORENTZ, Rapports congrès Paris, T. III, pp. 16 et 33, 1900 et *Phys. Zeitschr.* 1, 39, 1899; voir aussi PLANCK, *Berl. Ber.*, 1902, p. 470.

[3]) VOIGT *Drude's Ann.*, 1, 376, 1900.

[4]) ZEEMAN, *Versl. Kon. Akad.*, Dec. 1899; ces *Archives*, (2), 5, 237, 1900.

[5]) Voir aussi: LARMOR, Aether and Matter, p. 203.

[6]) VOIGT, *Ann. d. Phys.*, (4), 6, 784, 1901.

[7]) CORBINO, *Atti R. Acc. d. Lincei*, Vol. 10, p. 137, 1901; *Nuovo cimento*, Febbr. 1902.

paraît pas confirmée par celles de M. SCHMAUSS [1]). Tandis que la théorie de VOIGT fait prévoir une rotation négative [2]) au milieu de la bande d'absorption, M. CORBINO n'a pu constater qu'une très faible rotation positive. Ce serait pourtant bien remarquable s'il y avait dans ce phénomène, si intimement lié à d'autres, une contradiction entre la théorie et l'expérience.

Il y a déjà quelque temps que je m'occupe de cette question et que je fais sur ce sujet des expériences, pendant lesquelles j'ai trouvé en M. HALLO un assistant précieux.

Le résultat de ces expériences a été, au point de vue *qualitatif*, une confirmation des prévisions de M. VOIGT.

2. La méthode appliquée dans les expériences suivantes sur la rotation dans la vapeur de sodium est en principe la même que celle dont s'est servi M. VOIGT [3]), pour faire voir la double réfraction de la vapeur sodique dans un champ magnétique. M. HUSSEL [4]) s'en est déjà servi dans ses recherches sur la rotation du plan de polarisation dans le quartz, et M. CORBINO l'a appliquée dans ses premières expériences avec du sodium.

A l'aide d'un système de coins de quartz de FRESNEL (traversés par la lumière dans une direction parallèle à l'axe optique et dont les arêtes sont horizontales) on produit dans un spectre une série de franges d'interférence horizontales. Dans mes expériences j'ai placé le prisme de FRESNEL (long de 50 mm.) immédiatement devant la fente de l'appareil spectral, et immédiatement derrière j'ai placé un petit nicol faisant office d'analyseur. Le nicol polarisant était évidemment placé devant l'électro-aimant de RUHMKORFF à pôles creux. Le réseau de ROWLAND, que je dois à l'obligeance de MM. les Directeurs de la Société hollandaise des Sciences à Harlem, a un rayon de 6,5 m. et porte 10,000 stries par pouce sur un espace d'à peu près 14 cm. J'ai installé le réseau pour une lumière parallèle, de la façon préconisée par MM. RUNGE et PASCHEN [5]). Dans la plupart des expériences je me suis servi de la lumière électrique, dans quelques-unes de la lumière solaire. Le dispositif employé permettait de déduire immédiatement la grandeur de la rotation

[1]) SCHMAUSS, *Ann. d. Phys.*, 2, 280, 1900.
[2]) La rotation magnétique en dehors de la bande d'absorption est positive.
[3]) VOIGT, *Wied. Ann.*, 67, 360, 1899.
[4]) HUSSEL, *Wied. Ann.*, 43, 498, 1891.
[5]) KAYSER, Handbuch, Bd. I, p. 482.

du plan de polarisation, pour diverses longueurs d'onde, de la déformation, due à l'action du champ magnétique sur la vapeur de sodium, des franges d'interférence dans le voisinage des bandes d'absorption. Une rotation de 180° correspondait à un déplacement égal à la distance de deux franges. La fig. 1 de la planche donne une idée de la façon dont se présentaient les franges, au voisinage des raies D, en dehors du champ magnétique.

3. Dans les expériences que je vais décrire en premier lieu, la distance des pôles creux était d'environ 4 mm. et l'intensité du champ magnétique était d'environ 15000 C. G. S. J'ai placé dans ce champ une flamme gaz-oxygène où j'introduisais de petites quantités de sodium à l'aide d'une baguette de verre. En éloignant le polariseur et le prisme de FRESNEL on observait dans l'effet spectral magnétique inverse les doublets provenant des deux raies D. Entre les composantes de chaque doublet on voyait une raie très fine, obtenue par le renversement de la lumière du sodium fournie par l'arc électrique.

En interposant de nouveau le polariseur et le prisme, le champ visuel était traversé par les franges d'interférence presque sombres dont il a été question au § 2.

Je m'étais proposé d'examiner comment se déforment les franges d'interférence par augmentation de la quantité de vapeur de sodium, le champ restant constant. Cette manière d'opérer est préférable, pour des raisons assez évidentes, à une autre que j'aurais également pu appliquer, et qui consiste à observer, dans des champs d'intensités différentes, une flamme dont la teneur en sodium reste constante.

Pour la raie D_1 les phénomènes étaient les suivants:

Aussi longtemps que la quantité de sodium dans le champ magnétique était excessivement faible, la frange d'interférence présentait une éminence à l'endroit de la raie du sodium renversée — disons vers le *bas* —, en même temps que les raies du doublet étaient un peu plus fortement accusées immédiatement *au-dessus* de la frange. C'est ce que la fig. 1 représente schématiquement.

A mesure que la quantité de sodium augmentait (tout en restant très faible) on voyait les franges d'interférence grimper à droite et à gauche le long des composantes du doublet, en même temps que la portion entre les composantes se détachait progressivement des parties extérieures, ainsi que le représente la fig. 2.

Par augmentation continuelle de la densité de la vapeur, la portion moyenne de la frange descendait avec une vitesse croissante, en prenant la forme d'une flèche dont la pointe était dirigée vers le haut; les autres parties moyennes pâlissaient jusqu'à devenir invisibles (voir la fig. schématique 3). Finalement la flèche disparaissait à son tour; à ce degré d'intensité du champ il n'y avait plus moyen de reconnaître les franges, ni même la moindre structure, entre les composantes du doublet. Cet intervalle laissait néanmoins passer encore une assez grande quantité de lumière, bien que la largeur totale des composantes du doublet fût devenue du même ordre de grandeur que la distance de leurs milieux.

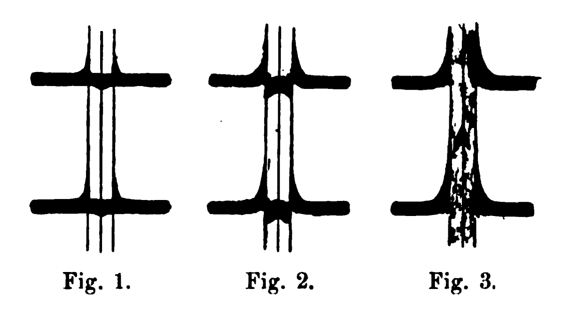


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Par une augmentation ultérieure de la teneur en sodium, le milieu de la bande s'obscurcissait de plus en plus (voir § 8). Les franges extérieures continuaient à s'élever.

Dans un champ de 18000 j'ai pu poursuivre le déplacement vers le bas jusqu'à une distance qui correspondait à plus du double de la distance de 2 franges adjacentes, ce qui correspondait à une rotation *négative* de $2 \times 180°$ au moins — disons donc 400° en nombre rond. La distance des pôles était de 4 mm.

Je donnerai quelques autres mesures à une autre occasion.

Pour la raie D_2 les phénomènes étaient en principe les mêmes. Ce qui était toutefois caractéristique pour la raie D_2, c'est que le moment où la portion moyenne des franges disparaissait était atteint beaucoup plus tôt que pour D_1, et la forme de la frange moyenne était d'ailleurs une autre (voir § 5 et planche fig. 2). On voit donc que dans ce phénomène aussi on observe une différence entre les raies D_1 et D_2, ainsi qu'on l'avait déjà observé dans les phénomènes de renversement, de séparation par le champ magnétique et de rotation du plan de polarisation en dehors de la bande d'absorption.

4. J'ai pu maintenir constants, pendant un temps assez long, les états décrits au § 3. J'ai donc pu fixer les phénomènes par la photographie sur des plaques au gélatinobromure d'argent, qui étaient rendues sensibles pour la lumière jaune par un traitement à l'érythrosine. La distance des pôles étant un peu plus grande, il était plus facile de remplacer la flamme gaz-oxygène par une flamme de Bunsen presque lumineuse où j'introduisais du sel de cuisine.

5. En maintenant aussi constante que possible la quantité de sodium dans la flamme et partant de circonstances qui correspondaient à la fig. 3 (§ 3), une *augmentation* du champ faisait remonter la flèche, c'est à dire que la rotation négative diminuait, et inversement. En faisant passer l'intensité de la valeur 18 000 à 25 000, cette diminution pouvait être très nettement constatée sans qu'il fût nécessaire d'effectuer des mesures.

En choisissant des circonstances initiales voisines de la fig. 2, le même changement du champ ne produisait dans la rotation négative qu'une modification à peine notable, mais dans le même sens que celle obtenue dans le cas de la fig. 3.

Dans la fig. 2 de la planche j'ai donné une épreuve positive agrandie. Dans les expériences qui m'ont fourni l'épreuve négative, la distance des pôles était de 6,3 mm. et l'intensité du champ environ 14 000 [1]). La rotation négative pour D_1 n'atteint pas complètement 90°. Dans D_2 on ne voit plus que des traces de la frange moyenne (§ 3). On voit aussi les raies renversées, D_1 très fine, D_2 plus épaisse, mais cela n'a rien à voir dans le phénomène qui nous occupe.

6. Au point de vue qualitatif, les observations décrites aux §§ 3, 4 et 5 constituent une confirmation complète des conclusions de la théorie de Voigt. Cette théorie fait en outre prévoir une rotation négative du même ordre que la positive. Au sujet de cette dernière les expériences de MM. Macaluso et Corbino nous ont appris qu'elle est très grande. L'excessive grandeur de la rotation négative (§ 3) constitue donc également une bonne confirmation de la théorie.

Il en est du reste de même de la direction dans laquelle la rotation

[1]) Les intensités du champ ont été déterminées à l'aide d'une spirale de bismuth placée au milieu du champ; les valeurs trouvées sont probablement un peu trop élevées. Des mesures relatives à l'effet spectral magnétique ont donné pour le champ des valeurs un peu plus faibles.



négative varie à mesure que varie l'intensité du champ (voir § 5). Pour s'en convaincre on n'a qu'à déterminer les valeurs de la grandeur $P = \frac{cR}{\vartheta}$ (R étant l'intensité du champ, c et ϑ des paramètres de la raie d'absorption), introduite par la théorie et pour laquelle la comparaison doit avoir lieu. En comparant le phénomène observé avec la fig. 1 de M. VOIGT [1]), j'ai pu déterminer dans tous les cas la valeur que l'on devait choisir pour P. Cette figure fait connaître $n\chi_0$ (χ_0 = angle de rotation, n = moyenne valeur de l'indice de réfraction) comme fonction d'une certaine variable Δ, alors que notre phénomène nous fait évidemment connaître χ_0 avec λ comme abscisse. En réduisant dans la fig. 1 en question l'abscisse à $\frac{1}{20}^{me}$ ou $\frac{1}{25}^{me}$ de sa valeur, on obtient de nouvelles figures qui ressemblent fort à la fig. 2 de notre planche. J'évalue à 5 ou 8 les valeurs de P qui correspondent aux plus grandes des rotations négatives observées (§ 3). La plus petite des rotations que l'on peut encore observer sans difficulté dans le champ intense que j'ai employé est probablement voisine de la valeur critique 1,73.

7. Du côté des grandes longueurs d'onde les franges extérieures s'élèvent plus rapidement que du côté du violet, du moins aussi longtemps que la rotation dans le voisinage d'une des raies n'a pas d'influence notable sur celle de l'autre. A égale distance de part et d'autre de chacune des raies D, la rotation est donc la plus forte du côté du violet. Cette asymétrie est également reconnaissable dans les franges moyennes; c'est ainsi que la flèche représentée fig. 3 (§ 3) est asymétrique. La portion du côté du violet est prépondérante.

Ces phénomènes dépendent probablement d'une asymétrie de la courbe de dispersion.

8. Quand la vapeur de sodium était devenue très dense, c. à d. quand j'avais dépassé le dernier état dont il a été question au § 3, j'ai observé des phénomènes identiques à ceux de M. CORBINO. Dans mes premières expériences avec des vapeurs denses je croyais que, pour obtenir dans ces conditions une intensité lumineuse suffisante, il était de toute nécessité de donner à la fente une largeur plus grande que dans les expériences déjà décrites. Il n'en est toutefois pas ainsi.

[1]) *Ann. d. Phys.*, 6, 789, 1901.

Avec des vapeurs denses on observe que la bande d'absorption est traversée par des portions horizontales des franges d'interférences, qui semblent maintenant déplacées légèrement vers le *haut* sous l'action du champ magnétique. Ces portions horizontales sont beaucoup moins nettes et plus larges, et tout le phénomène intérieur aux bandes est moins lumineux que dans les conditions décrites dans les §§ 3, 4 et 5.

Des modifications que le phénomène a subies, les figg. 3 et 4 de la planche donnent une idée plus nette qu'une longue description.

La fig. 3 se rapporte à un champ de 4500 et beaucoup de sodium. Les mesures que j'ai effectuées, par une méthode que je ne décrirai pas ici, donnent pour le milieu des franges un déplacement qui correspondrait à une rotation positive d'environ 8° pour les deux raies *D*. Dans le cas de la fig. 4, le champ était de 10700 unités et la quantité de sodium considérable. Les franges extérieures sont très nettes et fortement déformées; en dehors de la bande d'absorption la rotation atteint plus de 180°. Les franges moyennes sont particulièrement indistinctes. On dirait que dans fig. 4 D_1 a dépassé à peine l'état que D_2 a déjà atteint dans la fig. 2. Des mesures effectuées sur d'autres négatifs, obtenus dans des champs de 11000, donnèrent des déplacements d'environ $^1/_{16}$ de la distance de 2 franges, ce qui correspondrait à une rotation positive de 11°.

Ces mesures donnent donc des déplacements du même ordre que dans les expériences de M. CORBINO.

Ces phénomènes ne sont toutefois pas nécessairement en contradiction avec la théorie. Celle-ci exige, il est vrai, que pour de très grandes valeurs de P la rotation $(n\chi_0)$ se rapproche de zéro. Or, si la situation de la frange est donnée par la moyenne hauteur verticale, comme nous l'avons admis dans les expériences précédentes, la rotation est réellement positive. Il se peut toutefois que ces larges franges se comportent d'autre façon. Il se pourrait d'ailleurs aussi que les circonstances auxquelles s'applique la théorie ne soient plus entièrement réalisées du moment que les vapeurs deviennent très denses. Mais je ne veux pas entrer dans une discussion de ces diverses conjectures avant que quelques expériences aient donné sur ce point un peu plus de clarté.

Explication de la planche.

La planche donne des grossissements au sextuple des épreuves photographiques.

Fig. 1. Franges d'interférence et bandes d'absorption en dehors du champ magnétique et avec assez bien de sodium (§ 2).

Fig. 2. Les mêmes. Champ ± 14000 et peu de sodium (§§ 3 et 5).

Fig. 3. Les mêmes. Champ ± 4500; beaucoup de sodium (§ 8).

Fig. 4. Les mêmes. Champ ± 10700; beaucoup de sodium (§ 8).

UNE HYPOTHÈSE SUR LA NATURE DES PROTUBÉRANCES SOLAIRES

PAR

W. H. JULIUS.

L'emploi du principe de la dispersion anomale pour expliquer certains phénomènes sur le soleil permet de se faire une idée nouvelle de l'état physique de cet astre; on en peut déduire, comme conséquences nécessaires, e. a. un grand nombre de particularités des protubérances, dont d'autres lois physiques étaient incapables jusqu'ici de donner une explication satisfaisante. C'est ce que je me propose de faire voir dans les pages suivantes.

Dans un travail précédent [1]) j'ai avancé l'hypothèse suivante, relative à la constitution de cette partie de l'atmosphère solaire qui est extérieure à ce que l'on appelle la photosphère.

„Les divers éléments, dont la présence dans l'atmosphère du soleil a été déduite des observations spectrales, s'y trouvent bien plus répandus qu'on n'était porté à le croire en se basant sur la forme des phénomènes lumineux; même jusqu'à de grandes distances ils peuvent exister partout en dehors de la photosphère et n'être *visibles* cependant qu'en quelques endroits; leur rayonnement propre contribue peu (sauf quelques exceptions peut-être) à les rendre visibles; les distances auxquelles on croit voir la lumière caractéristique de ces substances, en dehors du bord du disque solaire, sont déterminées principalement par les variations locales de leur densité, en connexion avec la faculté de faire naître une dispersion anomale."

Je n'ai donc pas parlé alors de la manière dont on doit se représenter l'intérieur de la photosphère. Notre hypothèse sur l'origine de la lumière

[1]) Ces *Archives*, (2), 4, 167, 1901.

chromosphérique était en effet indépendante d'opinions particulières sur ce sujet. Ce n'est que là où nous avons voulu expliquer, par le principe de la dispersion anomale, les phénomènes spectraux observés dans les taches solaires, que nous avons fait usage des idées de M. SCHMIDT [1]), qui ne considère pas la surface de la photosphère comme la limite d'un corps, mais comme une „sphère critique", définie par cette propriété que son rayon est égal au rayon de courbure de rayons lumineux horizontaux passant par un point de sa surface.

Pour aller plus loin dans nos considérations sur la nature des protubérances, nous allons maintenant partir de la première des trois thèses dans lesquelles M. SCHMIDT réunit les points principaux de sa théorie. Nous allons donc nous représenter le soleil comme une masse illimitée, dont la densité et le pouvoir éclairant (abstraction faite évidemment des irrégularités locales) diminuent continûment de l'intérieur vers l'extérieur.

Mais nos idées au sujet des propriétés et de la composition de cette masse gazeuse peuvent en quelque sorte être simplifiées en n'acceptant pas entièrement la théorie de SCHMIDT. M. SCHMIDT ne considère pas seulement le bord de la photosphère comme formé par une réfraction régulière, mais même les protubérances seraient produites, d'après lui, par une réfraction dans des traînées („Schlieren") [2]); or, pour rendre compte du fait que la lumière de ces protubérances et de la chromosphère n'est pas blanche, mais présente un spectre de lignes d'apparence variable, il se représente la partie fortement rayonnante de la masse gazeuse comme constituée de telle manière que les régions extérieures émettent presque exclusivement de la lumière propre à l'hydrogène, au calcium et à l'hélium, tandis que les radiations du sodium, du magnésium, du titane et du fer viennent de couches plus profondes, etc. [3]). En introduisant la dispersion anomale, nous pouvons admettre au con-

[1]) A. SCHMIDT, Die Strahlenbrechung auf der Sonne. Ein geometrischer Beitrag zur Sonnenphysik. Stuttgart 1891.

[2]) A. SCHMIDT, Erklärung der Sonnenprotuberanzen als Wirkungen der Refraction in einer hochverdünnten Atmosphäre der Sonne. *Sirius*, XXIII, 97—109, mai 1895.

[3]) D'après un travail paru dans la *Physik. Zeitschr.* 3, 259—261: „Ueber die Doppellinien im Spectrum der Chromosphäre", M. SCHMIDT garde encore sa manière de voir, même après avoir pris connaissance de la possibilité d'une explication de la lumière chromosphérique au moyen de la dispersion anomale.

traire *que le mélange des diverses substances est intime dans toute la masse gazeuse, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de la sphère critique* (bien qu'il soit évident que la proportion des substances les plus denses augmente avec la profondeur). Partout où des courants, des tourbillons etc., font naître des différences de densité dans le mélange gazeux, les conditions pour une courbure irrégulière des rayons sont remplies, et il est clair que, parmi les substances présentes dans le mélange, ce seront surtout celles qui dispersent d'une manière particulièrement forte des espèces déterminées de la lumière transmise dont on pourra reconnaître la présence bien loin en dehors du disque solaire, tandis que d'autres, également présentes, resteront invisibles. Il existe donc une explication purement optique du fait que les divers gaz solaires *semblent* séparés, alors qu'on admet qu'*ils ne le sont pas.*

Cette dernière hypothèse est bien la plus simple que l'on puisse imaginer; elle est même une conséquence nécessaire de la représentation fondamentale du soleil comme une masse gazeuse en rotation, émettant de la chaleur, car il doit s'opérer dans un tel corps un mélange continuel de ses éléments constitutifs.

Il y a quelques mois, M. R. EMDEN [1]) a décrit les caractères principaux de l'état de mouvement à l'intérieur d'un soleil supposé gazeux. Il a notamment appliqué au soleil les mêmes développements mathématiques que VON HELMHOLTZ a donnés pour examiner la nature des mouvements qui se produisent dans notre atmosphère, sous l'action combinée de la chaleur solaire et de la rotation [2]). Il est vrai que M. EMDEN admet que la masse solaire gazeuse est limitée par une surface, et à ce point de vue il partage donc les idées les plus généralement admises relativement à ce corps céleste; mais ses considérations mathématiques sont tout à fait indépendantes de l'existence d'une limite, et s'appliquent donc également à un soleil tel que nous nous le représentons.

Ce sont les couches extérieures de la masse gazeuse qui se refroidissent le plus vite par rayonnement; elles descendent et sont remplacées par des gaz ascendants, plus chauds, de sorte que, si le soleil ne tournait pas, il n'y aurait que des courants radiaux. Mais la rotation autour de l'axe modifie considérablement ces courants; la vitesse angulaire des masses descendantes va en augmentant, celle des masses ascendantes diminue;

---

[1]) R. EMDEN, Beiträge zur Sonnentheorie, *Ann. d. Phys.* (4), 7, 176—197.
[2]) H. VON HELMHOLTZ, Gesammelte Abhandlungen I, p. 146, III, pp. 287—355.

nous obtenons donc les unes à côté des autres des couches gazeuses de densités différentes, tournant avec des vitesses différentes.

Ainsi que von Helmholtz l'a fait voir, de pareilles couches gazeuses peuvent se mouvoir pendant un certain temps les unes par rapport aux autres, nettement séparées par ce que l'on appelle une surface de discontinuité (une surface telle que quand on la traverse on observe une variation brusque de la vitesse et de la densité); mais le frottement fait que cette surface devient ondulée; les vagues se déplacent avec la couche dont la vitesse est la plus grande, déferlent, forment des tourbillons, de sorte qu'il se forme par mélange de deux couches voisines une nouvelle couche dont les propriétés seront généralement les moyennes des propriétés correspondantes des couches primitives.

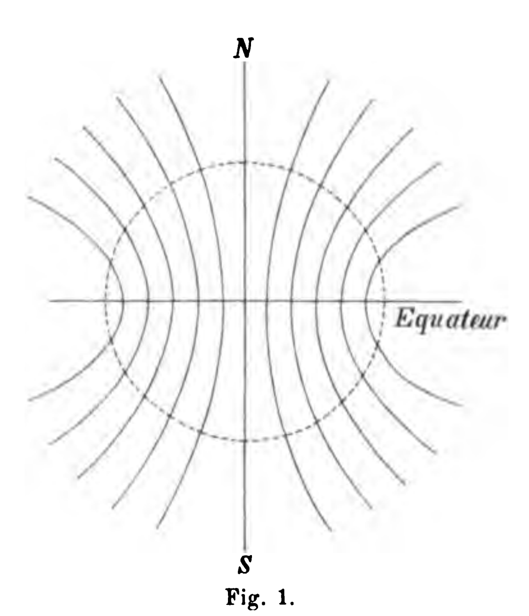


Fig. 1.

Il est possible de déduire des conditions du problème l'allure des surfaces de discontinuité. C'est ce que von Helmholtz a fait pour les courants dans notre atmosphère. M. Emden l'a fait pour les couches tournantes du soleil. Il arrive à ce résultat que ces surfaces de discontinuité doivent avoir une forme qui rappelle un hyperboloïde de révolution, ainsi que le représente le schéma ci-contre (fig. 1) [1]. A l'intérieur d'une couche annulaire de la masse solaire, comprise entre deux surfaces de discontinuité consécutives, le moment de rotation par unité de masse ($\Omega = \omega r^2$) et ce que l'on appelle la température potentielle θ sont deux constantes; pour une couche suivante, plus éloignée de l'axe du soleil,

[1]) M. Emden fait aboutir les sections des surfaces de discontinuité au cercle qui représente d'après lui la surface du soleil. J'ai représenté ce cercle par une ligne pointillée, pour indiquer ainsi que cette limite n'est qu'apparente, et j'ai prolongé les sections des surfaces de discontinuité en dehors de ce cercle.

la valeur de Ω est plus grande et celle de θ plus petite. A l'intérieur de chacune des couches il existe un potentiel de vitesse, mais aux surfaces de séparation la variation de la vitesse linéaire est brusque, et la différence de ces vitesses sur une même surface de séparation devient plus grande à mesure que l'on se rapproche de l'axe.

Les vagues qui prennent naissance dans ces surfaces de séparation se déplacent dans le sens de la rotation autour de l'axe, et lorsqu'elles déferlent après être devenues de plus en plus abruptes elles forment des tourbillons dont les axes sont partout perpendiculaires à la direction du mouvement des vagues, c. à d. coïncident avec les génératrices des surfaces de discontinuité. Les courbes de notre figure font donc connaître les directions de ces axes. Nous avons fait remarquer tantôt cette conséquence de la théorie que la différence de vitesse le long d'une même surface de discontinuité déterminée est d'autant plus grande que le point considéré est plus rapproché de l'axe; il suit de là qu'en général le passage d'une vague à un tourbillon commencera dans des parties profondes pour ne se présenter que plus tard dans des couches plus éloignées du centre.

Puisque ces tourbillonnements ont comme conséquence le mélange de deux couches voisines et la formation de deux nouvelles surfaces de discontinuité, on comprend que jamais une surface de discontinuité n'existera dans toute son étendue et avec la forme que nous lui avons attribuée dans la figure schématique. Partout on rencontrera des fragments de pareilles surfaces, mais leur caractère général et les directions moyennes des axes des tourbillons seront bien ceux de notre schéma. Et, bien qu'il s'opère continuellement un mélange avec disparition des différences de vitesse, l'état de mouvement doit rester en quelque sorte stationnaire; à l'intérieur de chaque couche, passagèrement comprise entre deux surfaces de discontinuité, les courants de convection transportent continuellement vers le bas de la substance refroidie et vers le haut de la substance encore chaude, de sorte que les différences de vitesse de rotation sont constamment rétablies.

Puisque nous sommes obligés d'admettre ainsi dans le soleil un processus de mélange ininterrompu, nous voyons clairement qu'une explication de la chromosphère et des protubérances, basée sur la dispersion anomale de la lumière photosphérique, est de beaucoup la plus plausible. Toutes les autres que je connais partent de cette idée que les divers gaz chromosphériques se rencontrent en grandes masses séparées

les unes des autres, et cette idée ne se prête guère à un développement logique.

M. EMDEN réussit à expliquer plusieurs propriétés des taches solaires en partant de l'hypothèse que ces taches indiquent les endroits où de grands tourbillons atteignent la surface du soleil. Il me semble que les considérations de M. EMDEN, relatives au taches solaires, deviendraient encore beaucoup plus acceptables s'il n'y était plus question d'une surface solaire réelle et s'il était tenu compte de la réfraction (ou plutôt inflexion) normale et anomale de la lumière dans ces tourbillons. Je me propose d'y revenir à une autre occasion.

Nous allons en ce moment fixer notre attention sur ces parties des tourbillons qui se projettent pour notre oeil en dehors du disque solaire, et nous établirons l'hypothèse *que la chromosphère entière, avec toutes ses protubérances, n'est autre chose que ce système de vagues et de tourbillons rendus visibles jusqu'à une distance plus ou moins grande du bord solaire, grâce à la dispersion anomale de la lumière photosphérique.*

(Il n'est pas impossible que la structure de la couronne, avec ses gerbes polaires, ses arcades pointues etc., nous présente l'allure des surfaces de discontinuité à des distances très grandes de la sphère critique; je ne désire toutefois faire remarquer ce point qu'en passant).

Nous attribuons donc la chromosphère à des tourbillons relativement petits, à l'enroulement continuel des surfaces de discontinuité, et dans les protubérances nous voyons les tourbillonnements dans lesquels se transforment les très grandes vagues, assez rares, de la mer solaire.

Or, cette représentation explique immédiatement la structure caractéristique de la chromosphère, qui fait songer à une prairie en section verticale. D'ailleurs, d'après M. FÉNYI [1]), les protubérances aussi présentent presque toujours un système de stries, de bandes et de filaments. D'après notre hypothèse ce système nous fait connaître à peu près l'allure des axes des tourbillons. Il est évident que dans toute la région où une vague vient de déferler la densité varie d'une manière très irrégulière; on peut donc s'attendre à trouver, dans le spectre de cet endroit, de la lumière de part et d'autre des raies d'absorption, aussi bien du côté du rouge que du côté du violet, c. à d. que les raies chromosphériques doivent être doubles [2]).

---

[1]) J. FÉNYI S. J., Protuberanzen, beobachtet in den Jahren 1888, 1889 und 1890 am Haynald-Observatorium, p. 5. (Kalocsa, 1902).

[2]) Voir ces *Archives*, (2), 7, 88, 1902.

En général la densité est la plus faible le long de l'axe d'un tourbillon; elle augmente dans une direction perpendiculaire à cet axe. Lorsqu'un tourbillon a son axe placé obliquement par rapport au bord solaire apparent, ainsi que l'indique la fig. 2 où *pq* représente l'axe d'un pareil tourbillon, il faut que la lumière, venant de l'endroit *a*, soit autre que celle venant de *b*. En effet, si l'on se déplace vers l'extérieur suivant un rayon vecteur mené par *a*, on commence par rencontrer des couches de plus en plus denses, tandis que l'on rencontre des couches de moins en moins denses en s'élevant du point *b*. Dans le spectre de *a* ce seront donc les composantes des doublets tournées du côté du violet qui seront les plus prononcées; dans le spectre de *b*, au contraire, les composantes du côté du rouge. Si la fente est tangentielle, de manière à passer à la fois par les points *a* et *b*, on observe les deux cas à la fois. Si le segment chromosphérique fonctionne lui-même comme fente pendant une éclipse totale (ainsi que cela est le cas pour des épreuves obtenues avec une chambre à prisme) on observe un phénomène analogue en nombre d'endroits des segments qui forment les raies du spectre. Sur les épreuves obtenues par notre expédition hollandaise du 18 mai 1901 à Sumatra on en voit de nombreux exemples.

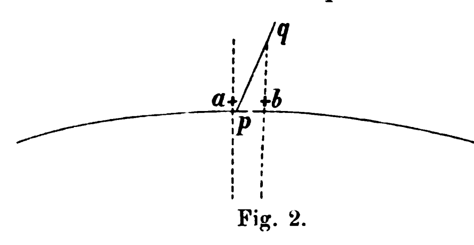


Fig. 2.

Le phénomène a parfois été observé d'une façon très prononcée pour de grandes protubérances. C'est ainsi qu'on peut lire à la p. 121 du remarquable travail de M. Fényi, que nous venons de citer, la description suivante d'une protubérance soigneusement observée:

.....„Im unteren Teile zeigte die Protuberanz am Anfange ihrer Entwickelung eine grosse Störung in der H_α Linie. Bei engem (tangentiell gestelltem) Spalte reichten 2 Spitzkegel über denselben hinaus; der eine, grössere erstreckte sich gegen rot, der andere kleine gegen blau und stand etwas südlicher. Die Grösse der ersteren betrug 9″ im Gesichtsfelde; auf Grund einer neuen Bestimmung der thatsächlichen Dispersion des Spectroskops ergibt sich daraus für diese Stelle der Protuberanz eine Bewegung *von* uns mit der Geschwindigkeit von 240,4 Klm. in der Secunde. Die Verschiebung gegen blau betrug nach dem Augenmaasse etwa die Hälfte der ersteren gegen rot.

Die entgegengesetzten Bewegungen neben einander und die Kegel-

förmige Form des veränderten Lichtes würden unschwer die Deutung auf eine Wirbelbewegung am Grunde der Protuberanz gestatten. Aus der Ungleichheit der Kegel würde ein Vorschreiten des Wirbels *von* uns mit der Geschwindigkeit von 180 Klm. sich ergeben. Die Beobachtung steht auch nicht allein da; eine ähnliche Erscheinung wurde von Young am 3. Aug. 1872 (The Sun, p. 210), eine andere von Thollon in Nizza (C. R. XC p. 87, XCI p. 487) beobachtet; ähnliches wurde auch von mir bei anderen Gelegenheiten beobachtet."

En expliquant donc la lumière voisine de la raie de l'hydrogène au moyen du principe de Doppler, M. Fényi arrive à cette conclusion énigmatique que la masse d'hydrogène tourbillonnante s'éloigne de lui avec une vitesse de 180 km. par seconde. Il ne parle pas d'ailleurs de la difficulté bien plus grande encore qu'il y a à admettre pour les diverses parties de ce tourbillon des vitesses de translation très différentes; certaines portions de la protubérance semblaient en effet ne pas partager ce mouvement énorme dans la direction visuelle.

L'explication que nous venons de donner du phénomène au moyen de la dispersion anomale évite toutes ces difficultés.

Il arrive rarement que les protubérances présentent un mouvement latéral considérable, c. à d. un déplacement dans la direction du méridien du soleil. M. Fényi mentionne un cas tout à fait particulier où il a pu constater une vitesse latérale de 25 km. p. sec. (l. c. p. 114). Or, puisque des vitesses de 250 km. et plus dans la direction du parallèle (calculées d'après le principe de Doppler) ne sont pas du tout exceptionnelles, on se trouve nécessairement devant une contradiction qu'il semble impossible de lever, M. Fényi le reconnaît lui-même, à moins de douter de la réalité des vitesses.

Il est réellement surprenant que presque toutes les particularités communiquées par MM. Young, Fényi et beaucoup d'autres observateurs encore, sur l'apparition et la disparition des protubérances, nous paraissent immédiatement très compréhensibles, dès que nous les considérons au point de vue que nous avons choisi.

Je ne citerai que quelques exemples pris dans la littérature excessivement étendue sur ce sujet.

M. Fényi dit (l. c. p. 115): „Schon seit Jahren habe ich bemerkt, das helle hervortretende Punkte in der Chromosphäre, welche eine kleine Verschiebung gegen blau zeigen, der Ort sind, wo alsogleich der Aufstieg einer Flamme oder einer kleinen Protuberanz erfolgt."

Eh bien, on sait que le processus de la formation des tourbillons progresse en général, suivant une surface de discontinuité, de l'intérieur du soleil vers l'extérieur. Dans l'axe du tourbillon la densité est moindre que dans les environs. Il résulte de là qu'au moment où un axe de tourbillon atteint le bord apparent du soleil, on doit observer en ce point une diminution de densité de la matière, mais non encore à quelque distance au-dessus de ce point. Nous avons ainsi près du bord un endroit où la matière augmente de densité vers l'extérieur, et où la composante „violette" de la raie chromosphérique double doit donc être temporairement la plus forte; on croit donc voir un déplacement vers le violet. Peu après les masses gazeuses plus éloignées du centre entrent en mouvement et l'on voit apparaître la protubérance.

Dans la description d'une grande protubérance, observée par M. Fényi le 18 août 1890, on trouve e. a. les détails suivants (l. c. p. 129):

„Ein ganz besonderes Interesse verleihen dieser an und für sich schon grossartigen Erscheinung die Eigenbewegungen in der Gesichtslinie, die an derselben beobachtet wurden. Eine ungefähr zwischen 40″ und 50″ Höhe liegende Schicht (deren Lage in der beigegebenen Figur genau bezeichnet ist), zeigte eine heftige Bewegung gegen die Erde zu. Das rote Licht des Hydrogeniums ergoss sich daselbst in verworrenen Formen über den Spaltrand gegen blau hinaus ohne indessen den Spalt ganz zu verlassen. Die Bewegung war durchaus local, die Umgebung zeigte keine Spur einer Bewegung. Die Geschwindigkeit derselben war keine ungewöhnlich grosse; ich erhielt aus 4 mit dem Fadenmikrometer gemachten Messungen zwischen 11 h. 45 m. und 12 h. 15 m. verschiedene, zwischen 94 und 201 klm. schwankende Werthe. Was aber die Erscheinung zu einer besonders merkwürdigen gestaltet ist der Umstand dass, während diese in der Höhe vor sich gehende ganz locale Bewegung nicht einer Ausströmung zugeschrieben werden kann, dieselbe trotzdem doch eine halbe Stunde lang beobachtet wurde! Nehmen wir als Mittelwerth der Geschwindigkeit 150 klm. per Secunde an, so hätte dieser bewegte Teil der Protuberanz während der zwischenzeit von 30 Minuten gegen 270,000 klm. durchlaufen, also wohl auch den scheinbaren Ort ändern müssen."

Cette énigme est évidemment résolue immédiatement rien qu'en admettant que dans la partie de la protubérance où M. Fényi a observé un „déplacement" prolongé de la lumière de l'hydrogène vers le bleu,

la densité des gaz solaires augmentait de l'intérieur vers l'extérieur. Cette hypothèse est du reste en parfait accord avec le fait que, d'après la reproduction de cette protubérance, il y avait un fort tourbillonnement *au-dessous* de l'endroit considéré, tandis qu'*au-dessus* de cet endroit il n'y avait pas de trouble sensible.

L'attention a été attirée plus d'une fois par la disparition rapide des grandes protubérances et la tranquillité parfaite de tout le voisinage, peu de temps après qu'une telle „éruption" violente avait eu lieu. Il paraissait inadmissible que les masses gazeuses incandescentes, projetées au dehors, eussent perdu en un temps aussi court leurs quantités colossales de chaleur, et que de plus l'éruption n'eût pas eu d'autres suites.

Dans notre théorie une grande protubérance signifie tout simplement que le mouvement tourbillonnant se produit pour ainsi dire au même moment dans un espace très étendu. Mais il est évident que les différences de densité considérables, qui en sont la conséquence, peuvent être annulées par des déplacements de matière sur des distances relativement petites, donc sans mouvements particulièrement violents et pourtant en un temps assez court. Il n'y a donc pas la moindre raison pour laquelle une grande protubérance serait suivie de grands effets.

Ceux qui voient encore dans les protubérances des éruptions doivent nécessairement considérer comme un des problèmes les plus difficiles de trouver une explication acceptable non seulement de la vitesse de projection parfois inouïe, mais encore des variations particulièrement capricieuses que subit cette vitesse, sans cause apparente. Le 20 septembre 1893 p. ex. M. FÉNYI a vu, dans l'espace d'un quart d'heure, s'élever une protubérance jusqu'à 500000 km. de hauteur, soit donc avec une vitesse *moyenne* de plus de 550 km. par seconde. Dans un autre cas, également observé par M. FÉNYI (15 juillet 1889), la vitesse d'ascension prenait, dans l'intervalle de 10 minutes, successivement les valeurs 72, 6, 65, 24, 154 km. par seconde, et dans la protubérance du 6 octobre 1890, qu'il a décrite en détail, il trouva en 30 minutes les valeurs 33,8, 79,8, 67,6, 72,7, 127,7, 275,5, 242,3, 121, 57,3 km. p. s.

Si nous envisageons le problème à notre point de vue, nous voyons disparaître les difficultés par la simple observation *qu'il n'est pas question de vitesses.* Il ne peut en effet être question de vitesse que quand il y a déplacement de matière, ou bien quand un phénomène chimique s'étend, ou encore quand un état de mouvement se propage à travers

un milieu. Or, rien de tout cela ne se passe ici. La formation de tourbillons n'a lieu que sous l'influence de l'état *local* de la matière; elle n'est pas directement causée par un mouvement sembable qui préexistait en d'autres régions. Il est vrai qu'en général les vagues déferlent un peu plus tôt aux endroits d'une surface de discontinuité qui sont plus rapprochés de l'axe solaire, et que le tourbillonnement ne se montre que plus tard en des endroits plus éloignés de cet axe; mais on ne peut pourtant pas parler d'une *propagation* dans la direction des axes des tourbillons. Et là où il n'y a pas de propagation, ni de substance ni de mouvement, l'acception de vitesse tombe évidemment. Lorsqu'une large vague vient déferler sur une plage, d'abord ici, puis là, puis plus loin encore, personne ne parlera d'une „vitesse" avec laquelle l'écume se déplace *le long* de la côte. On sait que ce n'est que la trace visible d'un tourbillonnement qui apparaît successivement en divers endroits. Il doit en être à peu près de même des protubérances, qui sont les parties visibles des brisants de la mer solaire.

LA STRUCTURE GÉOLOGIQUE ET L'ORIGINE DU HONDSRUG DANS LA PROVINCE DE DRENTHE,

PAR

E. DUBOIS.

Dans le cours de travaux effectués l'hiver dernier pour l'établissement du „Noord-Ooster Lokaalspoorweg" on a creusé dans le „Hondsrug", au nord-ouest d'Eksloo (province de Drenthe), une cinquantaine de trous, présentant des sections remarquables du sol à cet endroit. La plupart de ces trous se trouvent dans le „Noorder Veld" d'Eksloo, à environ 1 $^1/_2$ km. de ce village, à des distances mutuelles de 50 m., quelquefois 100 m., dans deux directions allant l'une du nord-est au sud-ouest, l'autre du nord-ouest au sud-est; quelques-unes des fosses sont situées plus près du village, sur le „Hooge Veld". Sept autres, sur le „Buiner Veld", à environ 1 $^1/_2$ km. au N. N. W. du groupe principal, se succèdent à des distances de 100 m. dans une direction allant du sud-est au nord-ouest. Ces fosses sont carrées, de 3 m. de côté, et, quoique quelques-unes d'entr'elles n'aient plus leur profondeur primitive, étant comblées en partie par le vent, la plupart laissent voir encore leurs parois verticales jusqu'à une profondeur de 3 à 3 $^1/_2$ m.

A deux exceptions près, les deux trous les plus rapprochés du bord nord-ouest du Hondsrug, on observe dans toutes des sections semblables. Au-dessus on voit une couche de sable, relativement mince, gris-foncé ou presque noire à la surface par suite de la grande quantité d'humus qui la recouvre, mais pour le reste d'un gris-jaunâtre ou brunâtre clair; cette couche présente à peine quelques traces de stratification et contient irrégulièrement disseminées des pierres de grosseur variable,

où prédominent les granites et les quartzites colorés [1]). A certains endroits, ce sable est intimement mélangé d'une quantité notable d'argile brune; c'est le *sable à blocaux* du Hondsrug, bien connu. Là-dessous, jusqu'au fond des puits, du sable quartzeux blanc assez grossier, meuble, nettement stratifié, et où l'on observe à quelques endroits des bancs irréguliers ou des traînées de cailloux bien arrondis, usés par les eaux, consistant surtout en un quartz de filon blanc, mais aussi en quartzite gris-clair et en lydite; les cailloux les plus grands ne dépassent généralement pas 15 mm., mais quelques-uns atteignent même 25 mm. de grosseur. Les grains de ce sable, observés à la loupe, sont également roulés et presque tous transparents comme du verre. La description de ce sous-sol s'accorde complètement avec celle du „*Diluvium Préglacial ou Rhénan.*"

Tandis que la stratification de cet alluvium pleistocène du Rhin n'est bien souvent presque pas troublée près du fond des puits, et est alors horizontale ou inclinée dans des directions quelconques, vers le haut les couches sont toujours capricieusement plissées et contournées, ce que l'on reconnaît facilement aux veines arénacées, minces ou assez épaisses, jaunes ou brunes, qui alternent avec la masse fondamentale et qui proviennent évidemment de la couche superficielle. En somme, on peut nettement constater ici les conséquences de la pression et du mouvement de la glace continentale avec sa moraine profonde sur le sous-sol meuble.

On observe le même sable rhénan, blanc et stratifié, entre autres dans une sablière sur la „Kleine Esch" d'Eksloo (sous ± 0,4 m. de sable à blocaux), dans une sablière au bord nord de cette Esch (sous 0,3 m. de sable à blocaux) et sur le „Zuider Veld", près du bord sud de l'„Achter Esch"; on le trouve aussi près de Valthe à la „Valther Schans" (sous 0,3 à 0,4 m. de sable à blocaux), dans une sablière à l'est des „Kampen Veenen" (sous une couche de sable à blocaux de même épaisseur) et encore le long de la grande tourbière de Bourtange, entre Valthe et Weerdinge.

J'ai mesuré l'épaisseur de la couche de sable à blocaux dans la plu-

[1]) Généralement on ne trouve plus que de petites pierres, les plus grandes ayant déja été deterrées, ainsi qu'on le reconnaît à la façon irrégulière dont les gazons ont été remis en place. Là où la surface du sol est restée intacte on trouve encore de gros blocs.



NW.

		XLV	XLIV	XLIII	
		0,8—1,0	0,9—1,0	0,35—0,6	
XLII	XLI	XL	XXXIX	XXXVIII	
0,8—1,0	0,8—1,0	0,6—0,9	0,7—1,25	0,4	
XXXIII	XXXIV	XXXV	XXXVI	XXXVII	
0,7—0,8	0,6—0,7	0,6—0,8	—	0,4—0,5	
XXXII	XXXI	XXX	XXIX	XXVIII	
—	0,6—0,7	0,6—0,7	—	0,4—0,5	
XXIII	XXIV	XXV	XXVI	XXVII	
0,7—0,8	0,6—0,8	0,4—0,9	—	±0,3	
XXII	XXI	XX	XIX	XVIII	XVII
0,7	0,3—0,5	± 0,4	± 0,3	± 0,25	0,8 ± 1,0 a.
XII	XIII	XIV	XV	XVI	
0,6—0,7	0,3	0,3—0,5	0,3—0,5	0,3	
XI	X	IX	VIII		VII
0,3	0,5—0,6	0,7—0,9	0,3		0,3

SE.

part des fosses du Noorder Veld d'Eksloo, notamment dans celles portant les numéros VII à XLV. Le tableau ci-contre donne cette dimension (en mètres). Dans quelques puits la limite inférieure de la couche était si peu distincte que la mesure était impossible. Dans les puits creusés sur le Hooge Veld l'épaisseur n'était pas plus grande que 0,25 m. environ. Sur le Buiner Veld (XLVIII à LIV) elle varie de 0,2 à 0,8 m., et atteint dans un seul cas 1,5 m. A une distance de 200 m. au nord-ouest de XLIII il y a sur le Noorder Veld, près des Tippen, une fosse numérotée XLVI avec 0,4 m. de sable à blocaux et, à 100 m. au N. N. W. de cette dernière, une autre fosse, numérotée XLVII, où l'épaisseur de la couche supérieure est très irrégulière, cette couche s'enfonçant en certains endroits dans le sable rhénan blanc stratifié. Ce dernier contient ici, jusqu'à une profondeur de 2 m., des blocs de granite et d'autres roches d'origine scandinave.

On voit d'après le tableau précédent, qui se rapporte à un terrain long de 400 m. dans une direction parallèle au Hondsrug (du nord-ouest au sud-est) et large de 250 m. dans une direction perpendiculaire, et d'après les autres données, que l'épaisseur de ce lit de sable à blocaux est très petite et n'atteint que rarement 1 m.; de plus, elle varie considérablement sur une faible distance (parfois même dans un même puits). Le fait, que les différences des altitudes des divers puits sont beaucoup plus grandes que les différences de ces épaisseurs, prouve que la couche supérieure, c. à d. le lit de sable à blocaux, suit les ondulations du noyau préglacial du Hondsrug et a été déposée sur celui-ci d'une manière assez régulière.

Mentionnons encore quelque détails. Dans la fosse XII le sable à blocaux brunâtre, dont l'épaisseur moyenne est de 0,6 à 0,7 m., pénètre comme un coin dans le sable blanc jusqu'à 1,25 m. au-dessous de la surface, et les couches de ce sous-sol sont déchirées jusqu'à environ 2 m. au-dessous du sommet de ce coin. Cela fait songer à une tension qui aurait agi latéralement sur le Hondsrug, et aurait pu provenir d'un soulèvement des masses de sable qui constituent le noyau actuel de cette crête. Dans le puits XXXIV deux blocs de 0,2 à 0,3 m. de diamètre sont descendus jusqu'au-dessous de la limite inférieure générale du sable à blocaux. Dans les fosses XXXIX à XLI le sable, d'un brun plus foncé, contient en partie assez d'argile pour devenir plastique, et des expériences de sédimentation ont en effet prouvé que la teneur en argile n'est pas peu considérable.

Outre ces particularités il y a encore à observer des phénomènes plus importants, notamment dans la fosse n°. XLVII, qui laisse voir le mélange fluvioglacial de la moraine profonde avec le sable du sous-sol, et dans les deux fosses nos. XLI et XVII. Dans la fosse XLI on voit dans la paroi sud-ouest un bloc de quartzite rougeâtre presque carré, d'environ 0,35 m. de côté. Il repose sur la base de la couche de sable à blocaux qui a en cet endroit 0,7 m. d'épaisseur, et déprime en forme de poche, sans presque les troubler, les stratifications du sable quartzeux blanc jusqu'à 0,4 m. au-dessous de son extrémité inférieure. Sa base est un plan qui s'élève dans la direction du nord-ouest au sud-est; cette base appartient plutôt à une plaque du bloc, épaisse d'environ 4 cm., séparée du reste suivant un plan de stratification, parallèle à cette base inclinée, le long duquel le bloc supérieur a été déplacé de 1 $^1/_2$ cm. vers le haut, *dans une direction du nord-ouest vers le sud-est*. Le bloc, avec la plaque qui en a été détachée, est solidement enclavé dans la couche supérieure de sable à blocaux, qui contient à cet endroit assez bien d'argile et est assez dure. Dans la paroi opposée on voit un bloc de granite un peu plus grand, poli et strié. Dans ce puits les contorsions des couches du sable blanc du sous-sol sont particulièrement belles. On n'a certainement pas extrait de blocs à cet endroit, l'état de la surface le prouve.

Le puits XVII, qui est (avec XLVII) le plus rapproché du bord est du Hondsrug, à environ 150 m. de distance de la première maison le long des „Beekslanden", présente, comme il vient d'être dit, une section différente des autres. Au-dessus on voit de nouveau le sable jaunâtre vulgaire, à blocaux, épais de 0,8 m., sans blocaux dans sa moitié inférieure, mais au-dessous vient une couche, puissante d'environ 1 m., d'une argile à blocaux brun-rougeâtre, compacte, mélangée de beaucoup de gravier et de quelques blocs. Des forages ont prouvé que cette argile ne s'étend que sur un espace de 50 m. dans toutes les directions.

Cette argile compacte brun-rougeâtre est bien connue dans le sous-sol de quelques-uns des Velds d'Eksloo, et on la rencontre encore à certains autres endroits voisins de la limite est du Hondsrug, au moins jusqu'à Weerdinge.

A courte distance au nord-est de la fosse LI, dont le lit de sable à blocaux est mélangé irrégulièrement d'argile brune jusqu'à une profondeur de 1,5 m., on trouve, sur la partie la plus élevée du Buiner Veld (et du Hondsrug dans ses environs), une couche d'argile à blocaux rouge-jaunâtre, épaisse d'1 m., sous 0,5 à 0,8 m. de sable à blocaux.

Cette couche est située à environ 1 km. au sud de Buinen et mesure à peu près 100 m. dans toute direction.

Une autre masse d'argile à blocaux se trouve au sud du Zuider Esch d'Eksloo sur le Hooge Veld méridional, dans une chênaie, sous environ 0,5 m. de sable à blocaux. Cette masse aussi n'est que peu étendue. Il en est de même d'une autre sur le Zuider Veld d'Eksloo.

On rencontre encore un lit d'argile au voisinage de Valthe, sur le „Kwabben Veld", sous ± 0,5 m. de sable à blocaux; ce lit est épais de 1,5 m. au moins et s'étend à environ 300 m. dans toute direction, mais un peu plus loin au sud-est sous le Nieuwe Esch; un lit plus petit existe au sud-est des Kampen Veenen.

Les quatre dernières masses d'argile sont situées, avec les deux mentionnées en premier lieu, à peu près dans une même direction, allant du nord-ouest au sud-est, mais elles sont séparées par de larges intervalles dans lesquels le sable à blocaux repose immédiatement sur les stratifications blanches du sable rhénan préglacial. Les distances mutuelles de ces masses argileuses sont respectivement 2, 3, 1, 2, 1,5 km. A la seule exception près du petit lit d'argile sur le Noorder Veld, tous ces lits, bien que situés tout près de la limite est du Hondsrug, occupent les parties les plus élevées de cette crête. Un lit d'argile plus étendu est situé à l'est d'Emmen, près de l'extrémité méridionale du Hondsrug.

On voit une argile à blocaux, brun-rougeâtre, en tous points identique à celle que nous venons de mentionner, dans une carrière d'argile à l'ouest du Hondsrug, à côté du „Langhietskamp" près d'Odoorn. Si l'on part de ce point en allant dans la direction de Valthe, on la voit bientôt disparaître du sous-sol, de sorte que le lit de sable à blocaux repose alors immédiatement sur le sable rhénan meuble. Dans une sablière profonde de 2½ m., située à environ 1 km. au N. N. E de Valthe, le sable à blocaux est épais de 0,4 m. Le sable blanc sur lequel il repose contient des cailloux bien arrondis de quartz blanc et de lydite. A mi-chemin entre Odoorn et la branche latérale de l'Oranje Kanaal, l'argile à blocaux commence a cent mètres environ à l'est de la route d'Emmen. En cet endroit, aussi bien que plus près de la route, où le sable à blocaux repose immédiatement sur le sable rhénan, ce sable à blocaux est épais de 0,7 m.; mais en deçà de ce canal l'argile à blocaux atteint la route qui reste sur cette couche jusqu'à Emmen. Si l'on suit la grand' route qui va d'Odoorn vers Ees dans une direction nord-ouest, on trouve l'argile à blocaux dans une carrière d'argile, un peu au-delà du cime-

tière, sous 1 m. de sable à blocaux. Dans un trou creusé un peu plus loin dans une prairie à droite de la route, on a rencontré à peu près 3 m. de cette argile à blocaux qui contenait, outre d'autres espèces de roches, des rognons de silex; sous cette argile encore du sable grossier blanc et meuble avec de petits cailloux roulés de quartz blanc. A une distance de 4 km. d'Odoorn, là où la route d'Eksloo à Brammershoop croise la grand' route, et un peu à l'ouest de cette dernière, on retrouve l'argile à blocaux sous 0,7 m. de sable à blocaux: ce sable est ici partiellement brun-jaunâtre, avec des taches gris-verdâtre, une différence de coloration qui tient à ce que le sol reste constamment humide. Par forage d'un puits on a constaté que cette argile a 2½ m. d'épaisseur. Vers le nord on l'observe au moins aussi loin qu'Ees. A partir de ce village elle s'étend en effet vers le sud, en une traînée continue, longue de 5 km.

L'argile à blocaux occidentale forme ainsi une longue et large bande qui s'étend, apparemment sans interruption, de Ees à Emmen; sa largeur est de 1 à 1½ km., son épaisseur est probablement de 2 à 3 m. dans toute sa longueur et elle est couverte de 0,7 à 1 m. de sable à blocaux.

La partie du Hondsrug que nous venons de considérer, environ la moitié de la crête dans la province de Drenthe et presque le tiers de la crête toute entière (cette crête, étendue du nord-ouest au sud-est, entre Groningue et Emmen, et élevée seulement de 5 m. en moyenne au dessus du terrain environnant, n'est nettement limitée qu'au bord est), est donc constituée de sable rhénan préglacial superficiellement recouvert, comme le terrain avoisinant, d'une couche de sable à blocaux qui n'a pas 1 m. d'épaisseur; çà et là est intercalée une couche d'argile à blocaux.

En dehors du Hondsrug, même jusqu'à Hoogeveen, le sous-sol consiste en diluvium rhénan préglacial. Dans la tourbière d'Ees ce diluvium est recouvert d'au moins 1 m. de sable à blocaux. Dans „l'EldersVeld", entre Schoonoord et Schoonloo, le sable rhénan préglacial a une couleur gris-jaunâtre, produite par un mélange intime avec des portions du lit supérieur. La présence de petits cailloux roulés de quartz blanc et de lydite, constatée à diverses reprises jusqu'à 2 m. de profondeur, permet de reconnaître que là encore on a affaire surtout à d'anciennes alluvions rhénanes, qui n'ont été mélangées que plus tard avec la moraine profonde. A Schoonloo on peut observer dans une sablière une espèce de „Diluvium mélangé" (*Gemengd diluvium*); on y trouve dans le sable des cailloux roulés de quartz blanc et de lydite à côté de

granites scandinaves. Sur l'Elders Veld on n'observe l'argile à blocaux qu'en quelques masses peu considérables, dont une est située p. ex. à 1,5 km. au sud-ouest de Schoonloo.

A 2½ km. au sud-ouest d'Odoorn, dans la tourbière d'Odoorn, c. à d. au milieu de la tourbière de Schoonoord d'après M. Lorié, l'argile à blocaux manque sous la couche de sable à blocaux, épaisse de ± 1 m., qui fut mise à nu par l'extraction de la tourbe. On voit à sa place une couche, épaisse de 0,3 à 0,4 m., d'une argile gris-bleuâtre clair. C'est ce qu'on a observé dans un trou creusé dans cette intention et c'est d'ailleurs le cas pour la tourbière d'Odoorn toute entière, comme on l'a reconnu en y creusant des fosses. Cette argile plastique, qui ne contient pas de sable palpable, diffère complètement de l'argile à blocaux. Il n'y a presque pas de doute possible que nous devons y voir une argile lacustre, la même que l'argile à poteries préglaciale bien connue du sous-sol de Drenthe, de Groningue et de la Frise, qui a donné naissance à des tourbières partout où elle présentait des dépressions en forme de bassin.

Le sable à blocaux du Hondsrug ne peut pas être le résidu d'un lavage de l'argile à blocaux; c'est ce que l'on peut admettre pour les raisons suivantes:

1°. L'argile à blocaux compacte offre une grande résistance aux agents d'érosion. On le reconnaît entre autres parce qu'elle constitue la „Roode Klif", la „Mirdummer Klif" et le „Voorst", des portions plus ou moins proéminentes et même abruptes de notre côte, et parce qu'elle forme même des îles, comme Urk et Wieringen.

2°. Bien que la quantité de blocaux dans ce sable ait été sans aucun doute variable dès le commencement, il n'en est pas moins vrai que dans le voisinage des villages le plus grand nombre de blocs ont été déterrés et qu'autrefois ils étaient presque partout très nombreux. A certains endroits les pierres gisaient côte à côte. Des circonstances moyennes s'observent encore en certains endroits du Noorder Veld d'Eksloo. Au nord du trou XLV, sur une surface de 1500 m^2. et jusqu'à une profondeur de 0,5 m., on a récemment déterré 40 m^3. de pierres, dont les dimensions variaient d'un poignet d'enfant jusqu'à 1 m. en longueur. Si l'on évalue à $^1/_4$ l'espace qui reste libre entre les pierres amoncelées, on trouve qu'environ $^1/_{25}$ du volume du sable à blocaux doit avoir consisté en pierres. Une évaluation analogue pour une surface de 484 m^2., entre les puits XV et XVI, conduit à la proportion $^1/_{24}$.

Quelle énorme épaisseur d'argile à blocaux, particulièrement pauvre en pierres dans cette région, n'aurait pas dû être lavée pour abandonner cette grande quantité de blocs!

3°. Le sable à blocaux contient fort peu de silex, l'argile beaucoup au contraire et partout. Le silex est la roche la plus fréquente dans l'argile (Odoorn, Zwinderen, Nieuw-Amsterdam, Mirdummer-Klif, Nicolaasga, Steenwijkerwold, Wieringen, etc.).

4°. Même les parties les plus profondes du sable à blocaux, celles qui reposent sur le sable rhénan et qui n'ont certainement *pas* été lavées, sont généralement pauvres en argile.

5°. Le sable et l'argile à blocaux gisent côte à côte ou le sable est isolé, sans que cela se reconnaisse au relief du sol.

Quelques géologues ont vu dans le Hondsrug une moraine terminale; la description que nous venons de donner de sa structure prouve suffisamment que cette opinion est erronée.

Il ne peut pas non plus être résulté d'un plissement ou d'un soulèvement du sous-sol, perpendiculaire à la direction du mouvement des glaces continentales pleistocènes. Comment expliquerait-on en effet dans ces circonstances le dépôt d'argile parallèle à la crête?

La répartition de l'argile à blocaux dans nos provinces du nord-est est telle qu'il n'y a presque pas de doute possible, que dès le commencement cette répartition n'ait été très inégale et que cette argile n'ait été déposée parallèlement à la crête actuelle du Hondsrug.

Se peut-il que l'argile à blocaux ait soulevé par son propre poids le sable rhénan, pendant que le sol était encore fortement imbibé de l'eau provenant de la fonte des glaces? Cela n'est pas bien possible. Le poids spécifique d'un échantillon de sable rhénan du Hondsrug, comprimé et complètement imbibé d'eau était 2,05. Supposant même que celle de l'argile à blocaux ait atteint la haute valeur de 2,5, il aurait fallu une couche d'argile à blocaux de 20 m. de puissance pour produire un soulèvement de 5 m., ce qui est la hauteur moyenne de Hondsrug au-dessus de la région environnante. En réalité sa puissance n'est probablement que $^1/_7{}^e$ de cette valeur.

Nous devons donc chercher une autre cause pour le soulèvement du Hondsrug, et notamment une cause qui ne soit pas incompatible avec le dépôt d'argile à blocaux, parallèlement à cette crête. On trouve de pareilles causes dans ce que MM. Chamberlin, Russell, Salisbury,

von Drygalski et avant eux déjà M. Nansen nous ont appris au sujet de la structure et du mouvement de la glace à l'intérieur du Groenland. On se figurait autrefois qu'a partir des centres, d'où la glace s'étendait sur le continent, la moraine de fond était poussée *au-dessous de cette glace*; nous savons actuellement que les couches glaciaires inférieures transportent des pierres, du sable et de la boue, dont le dépôt, par la fonte continulle de ces couches, constitue la moraine profonde. Nous savons en outre que le mouvement des couches inférieures d'une masse glaciaire continentale devient d'autant plus lent qu'elles sont plus chargées de pierres et de boue. Il est évident que cette charge était plus faible au-dessus de la bande de terre qui constitue actuellement la portion orientale, la plus élevée du Hondsrug, qu'au-dessus de la portion occidentale où la glace a dû être fortement chargée d'argile. Nous pouvons donc admettre qu'au-dessus de cette bande le mouvement de la glace continentale a été relativement plus rapide qu'au-dessus des bancs d'argile qui s'étendent à l'ouest; la conséquence de cette différence de vitesse est que le niveau de la glace a dû être plus bas au-dessus des premières régions qu'au-dessus des dernières. C'est ainsi qu'on observe actuellement au Groenland une diminution considérable du mouvement et un épaississement de la glace aux endroits où les couches inférieures sont fortement chargées de débris de rocs, et un abaissement de la surface là où le mouvement n'est pas ralenti, grâce à une pureté relative des couches glaciaires inférieures. Il est probablement résulté de là une pression considérable sur le sous-sol aux endroits où l'on observe maintenant les bancs d'argile occidentaux du Hondsrug et une pression moindre près de la limite orientale; il se peut donc que sur ce bord est le sable rhénan meuble, imbibé d'eau, ait été de cette façon soulevé comme une seule masse.

Mais comment expliquer maintenant le fait que l'argile à blocaux a été surtout déposée suivant une bande longue et large le long du bord occidental, tandis que le sable à blocaux qui la recouvre présente une épaisseur conforme à celle dans la partie orientale du Hondsrug, où l'argile fait généralement défaut? Cette question aussi est facile à résoudre dans l'état actuel de nos connaissances sur les phénomènes de mouvement d'une masse glaciaire continentale. Il se peut que les matériaux du lit de sable à blocaux aient été transportés comme une couche continue par des portions plus élevées de la glace, en même temps que des traînées et des masses discontinues d'argile étaient enfermées dans des

portions plus basses; ou bien il se peut que le sable avec ses blocs ait été apporté un peu plus tard. De petits changements dans la direction ou dans la vitesse du mouvement de la glace peuvent d'ailleurs aisément avoir produit la séparation en traînées ou masses de l'argile à blocaux primitivement continue.

L'hypothèse que je viens de formuler au sujet de l'origine du Hondsrug ne peut toutefois se rapporter qu'au dépôt de la bande occidentale d'argile à blocaux; à l'est du Hondsrug, dans la grande tourbière de Bourtange, l'argile à blocaux n'existe pas et le sable à blocaux n'atteint pas une épaisseur plus grande que sur la crête même. Ces circonstances, et d'autres phénomènes encore observés dans le voisinage, m'ont fait penser qu'à côté des facteurs possibles que je viens de mentionner, d'autres encore, d'une importance plus grande encore peut-être, ont pu contribuer à la formation du Hondsrug.

Au milieu de la tourbière d'Ees, exactement au sud de Westdorp et à une distance de 4 km. de ce village, une colline arrondie s'élève au milieu du terrain parfaitement uni, comme une île volcanique au milieu de la mer. Avec sa base de 30 m. de diamètre et une hauteur d'environ 5 m., elle ressemble à un grand tumulus; c'est le „Brammershoop" bien connu.

La constitution de cette éminence est incompatible avec l'idée que l'on serait tenté de se faire à première vue, que l'on a devant soi l'ouvrage de mains humaines. Elle est en effet composée de sable quartzeux blanc avec de petits cailloux bien arrondis de quartz blanc et de lydite, c. à d. du même sable rhénan préglacial qui constitue le sous-sol de la région environnante, et est recouverte d'un manteau de sable à blocaux glaciaire de 0,2 à 0,5 m. seulement d'épaisseur.

Pour ce monticule il est encore moins possible que pour le Hondsrug d'expliquer son origine par un soulèvement sous l'action d'une poussée glaciaire; comment le mouvement des glaces aurait-il en effet pu être dirigé de tous côtés vers ce seul point! Il me semble que le seul moyen d'expliquer ce soulèvement local du sol, en forme d'île, est d'admettre qu'en ce point a existé un minimum de pression de la glace, probablement par la formation d'un moulin (*Gletschermühle*) lors de la fonte des glaces.

D'après cette observation, il n'est pas improbable que nous ayons à attribuer le soulèvement du sable rhénan préglacial du Hondsrug, au moins partiellement et peut-être pour la plus grande part, à l'existence

d'un minimum analogue de pression des glaces, à l'endroit d'une grande rivière d'eau de fonte, dont le lit aurait été creusé dans la surface des glaces dans une direction allant du nord-ouest au sud-est, ou à l'endroit d'une fissure longue et large de même direction.

On voit donc que tous les phénomènes géologiques observés peuvent être interprêtés avec nos connaissances des phénomènes actuels, ce qui semble impossible en partant d'opinions admises jusqu'à présent au sujet de la nature du Hondsrug.

La situation de la crête de sable préglacial, côte à côte avec la bande occidentale, longue et large, d'argile à blocaux, et la succession des six masses argileuses sur la crête, le long de sa limite orientale, nous font supposer en même temps que la direction dans laquelle la glace a cheminé n'est pas du nord-est au sud-ouest ou du nord au sud, ainsi qu'on l'admet généralement, mais la même que celle du Hondsrug, c. à d. du nord-ouest au sud-est. Le déplacement du bloc de quartzite, qui me semblait d'abord paradoxal, est parfaitement d'accord avec cette supposition.

Maintenant que nous savons que la direction des courants glaciaires qui ont abouti dans le nord de l'Allemagne a souvent été modifiée considérablement par la forme du bassin de la Baltique, ainsi que par la rencontre de divers courants, il n'est pas surprenant que les glaces qui ont recouvert nos provinces du nord-est soient arrivées dans une direction nord-ouest sud-est, bien que les espèces de roches de la moraine profonde soient surtout ou même exclusivement d'origine suédoise ou au moins scandinave. Des facteurs, analogues à ceux dont on admet qu'ils ont modifié la direction des courants glaciaires du nord de l'Allemagne, ont pu faire dévier un courant glaciaire venant de la Suède et aboutissant dans la mer du Nord, après avoir franchi le Danemark dans une direction sud-ouest. Nous ne savons pas jusqu'où s'est avancé le glacier qui est descendu, de l'Ecosse méridionale et de l'Angleterre septentrionale, vers le sud-est dans la mer du Nord; mais il n'est pas impossible que ce courant, probablement très puissant, y ait rencontré le courant venant de la Suède et ait repoussé ce dernier vers le sud-est dans la direction de la Frise, Groningue et Drenthe.

Il se peut que par suite de ce mouvement de la glace par dessus nos provinces du nord-est, le Hondsrug et quelques crêtes parallèles de moindre importance aient pris naissance de la manière que nous venons d'indiquer. Un véritable plissement de couches imperméables à l'eau,

argile plastique ou argile à blocaux elle-même, s'est toutefois produit, selon toute probabilité, sous la poussée des glaces à l'est du Hondsrug, où se sont élevées, perpendiculairement à la direction de cette crête, une série d'ondulations dont la direction est du nord-est au sud-ouest, et qui laissent entr'elles des vallées traversées actuellement par de petites rivières. Une surélévation par plissement est notamment beaucoup mieux admissible pour un sol compact que pour le sable meuble qui constitue le noyau du Hondsrug.

SUR LA PRÉSENCE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE DANS LES BOURGEONS DE PRUNUS EN VOIE D'ÉCLOSION.

PAR

E. VERSCHAFFELT.

Pendant l'hiver dernier et le printemps de 1902 j'ai fait quelques dosages de l'acide cyanhydrique que l'on peut isoler de divers organes de quelques espèces de ***Prunus***, dans le but d'examiner les changements que subissent les composés cyaniques au cours de l'éclosion des bourgeons. Dans ces dosages je me suis toujours servi de la façon suivante de la méthode volumétrique de Liebig. Les parties de la plante à examiner — généralement 5 à 15 gr. de substance fraîche — furent immergées dans 200—300 cm^3. d'eau et chauffées pendant quelques instants jusqu'à 60° C., afin de tuer le protoplasme sans détruire l'émulsine. Bien que ce traitement réponde au but que l'on se propose, comme nous le verrons tantôt, il fut répété au bout de quelques heures, ou le jour suivant, pour augmenter la certitude qu'aucune cellule n'était restée vivante. Entre ces deux opérations, et pendant 24 heures au moins après le deuxième chauffage, les organes à étudier étaient conservés sous l'eau, dans un ballon bien bouché, pour donner à l'émulsine le temps de décomposer complètement les glucosides de HCN. Je distillais ensuite cette eau dans un second ballon, contenant quelques gouttes d'une solution de potasse caustique, et j'effectuais le titrage par la méthode que l'on trouve dans tous les manuels, en me servant d'une solution $^1/_{10}$-normale de nitrate d'argent. Le ballon récepteur était jaugé et d'une capacité de 100 cm^3.; au moyen d'une pipette j'enlevais un volume déterminé de liquide, et je répétais deux ou trois fois le titrage dans une même épreuve; j'ai trouvé que pour les quantités de substance végétale et d'eau employées, tout l'acide cyanhydrique passait dans tous les cas avec les 100 premiers cm^3. d'eau.

L'expérience suivante prouve combien il est nécessaire de laisser macérer pendant quelque temps la substance tuée par la chaleur.

25 feuilles de *Prunus Laurocerasus* (Jardin botanique d'Amsterdam) âgées d'un an et cueillies le 9,12,01, furent découpées en deux moitiés, le long de la nervure médiane. Les moitiés *a* pesaient ensemble 11,85 gr., les moitiés *b* 11,35 gr. La première portion, immergée dans la quantité d'eau convenable, fut immédiatement soumise à la distillation; j'y trouvai 0,0160 gr. de HCN. La portion *b*, chauffée d'abord jusqu'à 60° C., resta ensuite sous l'eau jusqu'au lendemain; l'analyse donna 0,0254 gr. de HCN. Mais si l'on traite les deux portions foliaires de la même manière que *b*, les deux analyses concordent d'une façon très satisfaisante:

12,12,01;	25 f.,	*a*: 0,0223 gr.,	*b*: 0,0226 gr. HCN.
13,12,01;	25 f.,	*a*: 0,0378 gr.,	*b*: 0,0387 gr. HCN.
10, 1,02;	25 f.,	*a*: 0,0239 gr.,	*b*: 0,0242 gr. HCN.

C'est en opérant d'une manière analogue que j'ai pu me convaincre qu'une macération d'un jour, après la mort à 60°, était amplement suffisante pour produire la décomposition totale du glucoside; et de même qu'après le chauffage à 60° de 200—300 cm³. d'eau, répété ou même simple, il ne restait aucune partie vivante dans la substance végétale.

Les espèces qui ont été soumises à l'examen sont *Prunus Laurocerasus L.* et *Prunus Padus L.* Je me suis surtout proposé de poursuivre les transformations des combinaisons cyanhydriques pendant l'épanouissement des bourgeons. Comme de ces deux espèces la deuxième est la plus précoce, et que des branches coupées de cette dernière, et placées dans une serre, donnaient des jets bien avant les branches du laurier-cerise dans les mêmes conditions, c'est avec le *P. Padus* que j'ai fait les expériences les plus complètes; celles faites avec le *P. Laurocerasus* ont surtout servi de contrôle.

Je me suis demandé en premier lieu si la quantité de HCN, présente dans les bourgeons en repos sous n'importe quelle forme, subit des modifications au moment de la croissance. Pour s'en convaincre, il ne suffit pas de connaître la teneur relative dans les bourgeons et les jeunes pousses, mais il faut comparer la quantité absolue d'acide cyanhydrique

contenue dans un nombre déterminé de bourgeons avec celle contenue dans un même nombre de pousses. Vu les dimensions très variables des bourgeons et des pousses qui en sont issues à un moment donné, il n'était possible d'obtenir une moyenne convenable qu'en analysant un nombre assez considérable d'objets, ce que d'ailleurs la petitesse des bourgeons rendait déjà nécessaire.

Les trois analyses suivantes donnent une idée suffisamment précise de la quantité de HCN contenue dans les bourgeons de *P. Padus* à l'état de repos:

10,2,02; 195 bourgeons (J. B. d'A'dam); poids: 4,80 gr.; HCN: 0,0067 gr.; soit 0,14 % et 0,0034 gr. dans 100 bourgeons.

11,2,02; 280 bourgeons (J. B. A.); poids: 6,35 gr.; HCN: 0,0094 gr., donc 0,15 % et 0,0034 gr. dans 100 bourgeons.

20,3,02; 100 bourgeons (J. B. A.) au moment de s'ouvrir, dont plusieurs verts au sommet; poids: 2,75 gr.; HCN: 0,0040 gr., donc 0,15 % et 0,0040 gr. dans 100 bourgeons.

Pour éviter une perte d'acide cyanhydrique, j'ai tué les bourgeons des deux premières analyses sans les couper en morceaux, et j'ai opéré de la même façon avec toutes les parties végétales soumises à l'expérience. Mais, comme il n'était pas impossible que les écailles des bourgeons empêchassent la diffusion du glucoside et de l'enzyme, j'ai commencé par couper en deux tous les bourgeons dans la troisième analyse, afin de voir si par là la teneur en HCN n'était pas sensiblement augmentée. Comme je n'ai pas observé dans ces conditions de différence notable, on peut conclure que dans les deux premiers cas il n'a pas échappé d'acide cyanhydrique à l'analyse.

Je me suis occupé ensuite de l'examen des bourgeons en voie d'éclosion.

Le 2 février j'ai coupé des branches à un *Prunus Padus* et je les ai placées, avec l'extrémité coupée plongée dans l'eau, à un endroit bien éclairé d'une serre; la température était en moyenne de 20° C. Au bout de quelques semaines, un grand nombre de bourgeons avaient donné des jets courts mais avec beaucoup de feuilles; j'ai coupé:

5,3,02; 75 jets; poids: 5,20 gr.; HCN: 0,0079 gr.; donc 0,15 %, et 0,0105 gr. dans 100 jets.

A des branches placées dans la serre le 26,2,02 j'ai pris:

14,3,02; 60 jets; poids: 8,70 gr.; HCN: 0,0108 gr.; donc 0,12 % et 0,0180 gr. dans 100 jets.

Rien qu'au poids on reconnaît déjà que dans la seconde expérience les jets étaient plus avancés que dans la première. On voit clairement qu'au cours de l'éclosion des bourgeons, à mesure que les jeunes pousses se développent, la quantité de HCN qu'ils contiennent va en augmentant; même à un âge peu avancé les pousses contiennent trois à cinq fois autant que les bourgeons d'où elles sont issues. Comme la teneur relative en acide cyanhydrique dépend d'un grand nombre de circonstances, surtout de la quantité d'eau contenue dans les pousses, quantité qui est d'ailleurs variable à un haut degré, la variation de cette teneur relative pendant la croissance est beaucoup moins intéressante. La circonstance est pourtant frappante que, malgré l'augmentation de poids des organes étudiés, due au développement des rameaux, la teneur en acide cyanhydrique n'y a presque pas diminué.

Je désire rappeler à cette occasion que MM. EDM. et EM. TUMA [1]), qui ont déterminé la quantité d'acide cyanhydrique contenu dans de jeunes bourgeons foliaires de *P. Padus*, en train de s'ouvrir au mois d'avril, n'ont pas trouvé de teneur plus élevée que 0,05 %. Cette faible teneur doit sans aucun doute être attribuée à cette circonstance que par leur méthode, qui consistait à distiller après addition d'une petite quantité d'acide sulfurique, les auteurs n'ont pas obtenu une décomposition complète du glucoside présent.

La question se pose maintenant de savoir si l'acide cyanhydrique qui s'amasse dans les pousses en voie de croissance se forme dans ces pousses mêmes, ou si cette substance est amenée des branches vers les pousses. Comme l'assimilation commence, selon toute probabilité, dès que les petites feuilles vertes se déplient, on songe tout naturellement à la possibilité de la formation de l'acide cyanhydrique, présent dans les jeunes pousses, par „photosynthèse". Or, il est très facile de se convaincre si tel est oui ou non le mode de formation. On n'a qu'à laisser croître les pousses dans l'obscurité, comme dans les expériences suivantes.

Des branches de *Prunus Padus* furent mises en serre le 10,2,02, et placées sous une cloche en fer blanc. Au bout de quelques semaines elles portaient de nombreux jets étiolés. Le 5,3,02 j'y ai coupé 50 jets encore courts; poids: 5,40 gr.; HCN: 0,0061 gr.; donc 0,11 % et 0,0122 gr. dans 100 jets.

Branches placées dans l'obscurité le 24,2,02; le 17,3,02 furent

---

[1]) *Zeitschr. Allgem. Oesterr. Apoth. Ver.*, 1892, p. 330.



enlevés 30 jets fortement étiolés, longs pour la plupart de $^1/_2$—1 dm.; poids: 7,90 gr.; HCN: 0,0054 gr.; donc 0,07 % et 0,0180 gr. dans 100 jets.

Il n'y a donc aucun doute que même les pousses développées dans l'obscurité contiennent une quantité de composés cyaniques beaucoup plus considérable que les bourgeons en repos, de sorte qu'il est impossible que ces dérivés soient formés par un processus assimilatoire sous l'influence de la lumière.

Des expériences faites avec *Prunus Laurocerasus* conduisirent au même résultat.

Bourgeons en repos du 28,12,01; 115 bourgeons, pour la plupart axillaires (des cultures de plantes médicinales de MM. Groeneveld et Lindhout à Noordwijk); poids: 1,65 gr.; HCN: 0,0040 gr., donc 0,24 % et 0,0035 gr. dans 100 bourgeons.

Jets développés à la lumière pris (aussi de préférence aux aisselles) le 24,4,02 à des arbustes du jardin botanique d'Amsterdam. 50 jets encore courts, avec des feuilles vert-pâle, non encore entièrement dépliées; poids: 9,30 gr.; HCN: 0,0278 gr,; donc 0,30 % et dans 100 jets: 0,0556 gr.

27,4,02; 50 jets, plus jeunes que les précédents, ou des bourgeons à peine éclos; poids: 4,90 gr.; HCN: 0,0138 gr.; donc 0,28 % et 0,0276 gr. dans 100 jets [1]).

Jets étiolés. Branches de *P. Laurocerasus* (Jardin botanique) placées le 23,4,02 en serre, dans l'obscurité; le 10,5,02 furent enlevés 5 jets; poids: 2,25 gr.; HCN: 0,0047 gr.; donc 0,21 % et 0,0940 gr. dans 100 jets.

Branches placées dans l'obscurité le 25,4,02; le 4,5,02 furent pris 10 jets encore très courts; poids: 1,65 gr.; HCN: 0,0037 gr.; donc 0,22 % et 0,0370 gr. dans 100 jets.

Branches placées dans l'obscurité le 27,4,02; 11 jets pris le 12,5,02; poids: 4,70 gr.; HCN: 0,0083 gr.; donc 0,18 % et 0,0755 gr. dans 100 jets [2]).

---

[1]) M. A. J. van de Ven (*Archives Néerlandaises*, (2), 2,1899) donne (p. 391) pour des pousses en voie de croissance 0,19 à 0,24 %.

[2]) En se servant de la réaction Greshoff-Treub, M. van de Ven (l. c. p. 393) n'a pas pu déceler d'acide cyanhydrique dans les jets étiolés de *P. Laurocerasus*. Voilà bien une nouvelle preuve que les réactions microchimiques dans les

En rapport avec les développements que nous avons donnés au sujet de *P. Padus*, ces résultats n'ont pas besoin d'explication. Le fait que chez les deux espèces de *Prunus* la teneur relative en HCN paraît être moindre dans les jets étiolés que dans les pousses vertes n'a pas grande signification. Les rameaux étiolés sont en effet beaucoup plus riches en eau, e. a. à cause de l'évaporation moins rapide sous les cloches opaques.

Une fois que nous savons que même les bourgeons éclos dans l'obscurité deviennent plus riches en acide cyanhydrique pendant la croissance, il y a encore deux manières d'expliquer le phénomène. Ou bien l'acide cyanhydrique, sous n'importe quelle forme, se forme quand même dans les jets en voie de croissance aux dépens d'autres substances, ou bien cet acide est enlevé à d'autres parties de la plante, notamment aux branches chez *P. Padus*, et peut-être aussi aux feuilles hivernantes chez *P. Laurocerasus*. Je regrette de n'avoir pas encore réussi à établir avec certitude lequel des deux cas est réalisé chez la plante; tout ce que j'ai pu prouver jusqu'ici, c'est que l'acide qui apparaît dans les jets n'est pas enlevé aux articles situés immédiatement sous leur insertion. Mais il n'est pas impossible qu'il vienne d'organes plus écartés de la plante.

Pour cette partie de mes recherches je me suis de nouveau servi surtout du *P. Padus*, qui se prêtait le mieux à ces expériences par l'absence de feuilles pendant l'hiver. Mon intention était d'examiner si l'augmentation de HCN dans les bourgeons en voie de croissance n'était pas accompagnée de changements dans les entre-noeuds où ils sont fixés.

A cet effet j'ai d'abord déterminé la quantité de HCN dans les articles des branches sous les bourgeons en repos. La longueur et l'épaisseur de ces articles sont très variables, de sorte qu'ici encore il fallait opérer sur une quantité considérable de matière.

10,2,02; 100 articles (Jardin botanique); poids: 11,75 gr.; HCN: 0,0108 gr.; donc 0,09 % et 0,0108 gr. dans 100 articles.

7,3,02; 250 articles; poids: 18,95 gr.; HCN: 0,0246 gr.; donc 0,13 % et 0,0098 gr. dans 100 articles.

---

cellules végétales doivent être nécessairement contrôlées par l'analyse, dès que les substances ne sont pas présentes en assez grande quantité; surtout quand les réactions donnent un résultat négatif.



Comparons maintenant ces résultats avec la teneur des entre-noeuds sous les jets étiolés.

De rameaux (J. B. d'A.) placés le 24,2,02 en serre, sous une cloche opaque, 30 articles furent découpés le 17,3,02 sous de longues pousses étiolées; poids: 3,85 gr.; HCN: 0,0057 gr.; donc 0,15 % et 0,0190 gr. dans 100 articles. Si ce résultat semble déjà prouver que les dérivés cyaniques ne sont pas enlevés à l'article voisin, la certitude que cela n'est réellement pas le cas fut fournie par des analyses effectuées d'un côté sur des bourgeons en repos avec l'article sur lequel ils sont fixés, d'un autre côté sur des jets étiolés avec l'entre-noeud situé immédiatement au-dessous.

Bourgeons en repos:

18,2,02; 80 bourgeons de *P. Padus* (Jardin botanique) avec article correspondant; poids: 8,80 gr.; HCN: 0,0121 gr.; donc 0,14 % et 0,0151 gr. dans 100 bourgeons.

18,2,02; 125 bourgeons avec articles; poids: 9,90 gr.; HCN: 0,0159 gr.; donc 0,16 % et 0,0127 gr. dans 100 bourgeons.

21,3,02; 100 bourgeons avec articles (un grand nombre des bourgeons commencent à s'épanouir au sommet); poids: 13,30 gr.; HCN: 0,0125 gr.; donc 0,09 % et 0,0098 gr. dans 100 bourgeons.

Bourgeons éclos:

Branches placées dans l'obscurité le 24,2,02; le 17,3,02 furent coupés 30 jets avec articles; poids: 11,75 gr.; HCN: 0,0111 gr.; donc 0,09 % et 0,0370 gr. dans 100 jets.

Branches placées dans l'obscurité le 24,2,02; le 25,3,02, 25 jets furent coupés avec leurs articles; poids: 5,05 gr.; HCN: 0,0051 gr.; donc 0,10 % et 0,0204 gr. dans 100 jets.

L'augmentation considérable de la quantité d'acide cyanhydrique: deux à trois fois la quantité primitivement présente, prouve clairement que l'augmentation dans les bourgeons n'a pas eu lieu aux dépens des articles correspondants. J'ajouterai même qu'elle ne provient pas de l'acide cyanhydrique des entre-noeuds âgés d'un an, un peu plus éloignés du bourgeon. Dans les analyses de pousses avec les articles placés immédiatement au-dessous, aussi bien que dans l'expérience faite sur les articles seuls, les articles étaient pris en grande partie à des rameaux qui avaient formé des jets à diverses hauteurs; si les entre-noeuds les plus bas avaient donc fourni de l'acide cyanhydrique aux pousses plus rapprochées du sommet, nous nous en serions certainement aperçu dans les

analyses, et nous n'aurions certainement pas observé une aussi grande augmentation de la quantité d'acide. On voit ainsi que, si les jeunes pousses enlèvent pendant leur croissance de l'acide cyanhydrique aux branches, ce ne peut être qu'aux dépens des parties les plus âgées.

J'aurais volontiers établi avec certitude si les jets préparent eux-mêmes l'acide cyanhydrique ou non; dans ce but j'ai soumis plus d'une fois à l'analyse des rameaux de *P. Padus* et de *P. Laurocerasus*, autant que possible de même dimension, et j'ai comparé les quantités d'acide cyanhydrique, présentes *dans le rameau tout entier*, avant et après l'épanouissement dans l'obscurité. Ces analyses ne m'ont toutefois pas donné un résultat certain, parce que, quand les rameaux sont petits, les bourgeons ne donnent dans l'obscurité que des jets courts, où la quantité de HCN est si faible que la différence entre les deux portions comparées est moindre que les différences individuelles. Par contre, si l'on fait usage de branches relativement grandes, il est beaucoup trop difficile d'obtenir deux portions comparables entr'elles; les limites d'erreur deviennent par là plus larges et le but n'est pas encore atteint. Des recherches entreprises avec des rameaux coupés en deux — de *P. Laurocerasus* — dont une moitié était immédiatement soumise à l'analyse, tandis que l'autre moitié, portant des bourgeons, était placée dans l'obscurité jusqu'à ce qu'il s'était développé des jets étiolés, échouèrent pour les mêmes raisons. Cette question doit donc rester pour le moment sans réponse; j'espère avoir plus de succès avec des expériences que j'entreprendrai au printemps prochain avec des boutures qui auront poussé des racines.

Je vais maintenant faire voir que le laurier-cerise se comporte tout à fait comme le *P. Padus*, en ce sens du moins que les parties de la plante situées immédiatement sous les jets en voie de croissance conservent presque sans modification leur teneur relative en HCN. Pour cette plante l'examen se complique en quelque sorte par la présence de feuilles hivernantes, mais par là il devient aussi plus intéressant. Je commencerai donc par donner quelques détails sur la quantité d'acide cyanhydrique contenue dans ces organes.

Les feuilles du laurier-cerise ont été plus d'une fois analysées dans un but pharmaceutique. Je ne mentionnerai à ce propos que les observations de M. Flückiger [1]), faites sur des arbustes dans le

[1]) Pharmakognosie des Pflanzenreichs. 3e Aufl. 1891, p. 766.

voisinage du lac de Thun, et qui donnèrent comme moyenne pour une dizaine d'années 0,12 % du poids des feuilles fraîches. Des feuilles de laurier-cérise, fournies en décembre et janvier par MM. Groeneveld et Lindhout, me donnèrent 0,14 à 0,16 %, tandis que des arbustes cultivés dans le jardin botanique d'Amsterdam contenaient dans leurs feuilles, du moins pendant la saison décembre-mai, 0,12 à 0,21 % suivant l'individu. Le dernier chiffre, relativement élevé, a été obtenu avec un certain arbuste qui pourrait à l'occasion servir de point de départ pour obtenir, par sélection, une race riche en acide cyanhydrique.

Il n'est pas non plus sans utilité peut-être d'avoir une idée de la quantité d'acide contenue dans une seule feuille; il va de soi que cette quantité est très variable par suite des grandes différences dans les dimensions des feuilles. C'est ainsi que j'ai trouvé par feuille 0,0015 à 0,0036 gr. d'HCN; le chiffre maximum se rapporte à des feuilles fournies par MM. Groeneveld et Lindhout, et correspond à une teneur relative de 0,15 %.

Avant d'examiner quelles variations subissait la teneur en HCN des feuilles pendant la croissance des bourgeons, spécialement dans l'obscurité, il était nécessaire de connaître les variations déjà produites par la lumière, indépendamment de cette croissance. Pour rendre mes expériences complètes, j'aurais dû faire le même examen avec des rameaux de *P. Padus*; mais je pense que personne ne s'attendra à trouver dans ces organes, recouverts de périderme, un processus assimilatoire de quelque importance.

Les expériences sur le *P. Laurocerasus* ont été entreprises tant avec des feuilles coupées qu'avec des feuilles encore fixées sur les rameaux. Pour examiner si les feuilles coupées présentaient des variations de leur teneur en HCN dans l'obscurité, j'ai découpé en deux moitiés, suivant la nervure médiane, un certain nombre de feuilles fraîchement cueillies; une partie des demi-feuilles fut tuée immédiatement, tandis que les autres demi-feuilles, portant encore la nervure médiane, furent placées dans une serre sous une cloche opaque, les pétioles plongés dans une couche d'eau au fond d'un verre. A la fin de l'expérience les nervures médianes furent enlevées et les demi-feuilles soumises à l'analyse.

J'ai trouvé de cette façon qu'un séjour dans l'obscurité, même d'un grand nombre de jours, n'a pas la moindre influence sur la quantité de

HCN contenue dans les feuilles coupées, du moins pendant l'hiver [1]).

25 feuilles de *P. Laurocerasus* (Noordwijk) 13,12,01.

Moitiés *a* immédiatement analysées; HCN: 0,0135 gr.

Moitiés *b* après séjour dans l'obscurité jusqu'au 29,12,01; HCN: 0,0142 gr.

25 feuilles (Noordwijk):

Moitiés *a*: 13,12,01; 0,0357 gr. HCN.

Moitiés *b*: 9, 1,02; 0,0351 gr. HCN.

On voit ainsi que même au bout d'un mois il n'y avait pas de différence à observer. Récemment MM. F. F. BLACKMANN et G. L. C. MATTHAEI[2]) ont fait remarquer que des feuilles de laurier-cerise sont encore saines et fraîches après être restées 50 jours dans l'obscurité. D'autre part les analyses que je viens de communiquer sont d'accord avec les résultats des expériences microchimiques de M. A. J. VAN DE VEN [3]). Toutefois, après un long séjour dans l'obscurité et, dans quelques cas, au bout de peu de temps quand la température de la serre atteint 20° C., les feuilles présentent des phénomènes pathologiques. On voit alors se développer sur les feuilles des taches jaunes, qui partent de la nervure médiane et des grosses nervures latérales et envahissent lentement la feuille jusqu'à ce qu'elle soit devenue uniformément jaune. Les feuilles ne meurent toutefois pas de si tôt; elles restent encore fraîches pendant plusieurs jours, mais elles perdent assez rapidement leur acide cyanhydrique, ainsi que l'apprennent les analyses suivantes.

25 feuilles (Noordwijk):

Moitiés *a*: 23,12,01; 0,0165 gr. HCN.

Moitiés *b*: 7, 1,02; (commençant à jaunir le long des nervures) 0,0142 gr. HCN.

20 feuilles (J. B. A.):

a: 27,4,02; .... 0,0162 gr. HCN.

b: 9,5,02; (taches jaunes) 0,0113 gr. HCN.

---

[1]) M. J. COLARD (*Journ. de Pharm. de Liège*, 2e année, 1895, p. 1) a trouvé que les feuilles de plants de laurier-cerise, conservés en entier dans l'obscurité de mai à août, présentaient une teneur relative en HCN un peu inférieure à celle des plants exposés à la lumière.

[2]) *Annals of Botany*, XV, 553, 1901.

[3]) *Arch. Néerl.* l. c. p. 392.



25 feuilles (Noordwijk):
a: 27,12,01; .... 0,0283 gr. HCN.
b: 20, 1,02; (entièrement jaunes) 0,0089 gr. HCN.

25 feuilles (J. B. A.):
a: 17,12,01; .... 0,0283 gr. HCN.
b: 20, 1,02; (entièrement jaunes) 0,0067 gr. HCN.

On observe exactement la même série de phénomènes quand on place sous des cloches opaques des rameaux entiers. Les feuilles peuvent rester fraîches et vertes des semaines durant et conserver leur teneur en HCN. Les moitiés *a* ont été analysées immédiatement; les moitiés *b* avec la nervure médiane restèrent fixées aux branches pendant toute la durée de l'expérience.

25 feuilles sur rameaux placées dans l'obscurité le 5,12,01.
a: 5,12,01; 0,0270 gr. HCN.
b: 22,12,01; 0,0283 gr. HCN.

25 feuilles (des mêmes branches, donc placées dans l'obscurité le 5,12,01):
le 31,12,01 une moitié fut enlevée de chaque feuille, les autres moitiés furent laissées aux branches.
a: 0,0243 gr. HCN.
b: 16,1,02, les demi-feuilles étaient devenues jaunes; dans cet état elles se détachaient facilement des rameaux ou tombaient d'elles-mêmes; 0,0196 gr. HCN.

Branches placées dans l'obscurité le 17,12,01. Le 1,1,02, 10 feuilles jaunies, près de tomber, furent détachées; poids 17,65 gr.; HCN: 0,0094 gr. ou 0,05 %.

Le même jour j'ai choisi sur les mêmes rameaux 25 feuilles encore vertes et fraîches, dont j'enlevai à chacune la moitié; poids: 13,15 gr.; HCN: 0,0229 gr., donc 0,17 %.

Le 14,1,02 les moitiés *b* étaient devenues jaunes pour la plupart et tombaient; HCN: 0,0155 gr.

L'expérience précédente est encore importante pour cette raison qu'elle fait voir que la diminution de la teneur en acide cyanhydrique est en rapport intime avec le jaunissement et la caducité des feuilles, mais ne

dépend pas aussi directement de la durée du séjour dans l'obscurité. D'ailleurs, même des branches coupées, placées dans une serre et exposées à la lumière, il y avait toujours quelques-unes des feuilles qui jaunissaient, et là aussi la teneur en HCN diminuait considérablement.

Branches placées en serre le 26,12,01. Le 22,1,02, 10 feuilles étaient devenues jaunes et caduques; poids: 20,10 gr.; HCN: 0,0089 gr.; donc 0,04 %.

On observe enfin le même phénomène chez des arbustes qui croissent en pleine terre dans le jardin botanique. Le 27,4,02 j'y ai pris 15 feuilles jaunâtres; poids: 24,95 gr.; HCN: 0,0158 gr., donc 0,06 % et 0,0011 gr. par feuille.

En comparant avec les nombres que j'ai communiqués pour des feuilles fraîches, on voit immédiatement qu'il n'est resté dans les feuilles jaunies qu'une petite partie de la quantité normale d'acide cyanhydrique.

Puisqu'il est prouvé que les feuilles coupées et jaunissantes perdent aussi leur HCN, il est très probable que dans les feuilles non coupées cette substance, ou ses composés, ne passe pas dans les rameaux, mais disparaît sous l'une ou l'autre forme.

La croissance, du moins dans les premiers états que j'ai examinés, n'a toutefois pas d'influence sur la teneur en acide des feuilles et des rameaux. Le 30,4,02 j'ai cueilli sur des lauriers-cerise du jardin botanique 10 feuilles d'un an, dont chacune était insérée sous une jeune et forte pousse; poids: 11,60 gr.; HCN: 0,0251 gr., donc 0,22 % et 0,0025 gr. par feuille. Ces nombres sont du même ordre que ceux que j'ai obtenus avec le même arbuste en décembre. Le 30,4,02 j'ai coupé des rameaux d'un an sous des bourgeons en voie de croissance, et j'ai choisi avec intention des rameaux qui portaient des jets nombreux et forts, mais plus de feuilles parce qu'elles avaient été enlevées ou étaient tombées avant l'épanouissement des bourgeons; poids: 8,25 gr.; HCN: 0,0086 gr.; donc 0,10 %. Or j'ai trouvé, sur les divers arbustes du jardin botanique d'Amsterdam, dans les branches d'un an de *P. Laurocerasus* examinées pendant les mois d'hiver, une teneur en HCN qui variait entre 0,06 et 0,11 %. Ici encore on n'observe donc pas de diminution après le bourgeonnement.

Il en est d'ailleurs de même pour la croissance dans l'obscurité. A des rameaux qui étaient restés dans l'obscurité depuis le 29,4,02, j'ai enlevé le 4,5,02 des feuilles d'un an sous les pousses étiolées; la teneur trouvée, 0,14 %, était la même qu'avant l'expérience.

J'ai enfin pu constater encore chez *P. Padus* que, quand les jeunes rameaux issus des bourgeons d'hiver ont déjà atteint un développement considérable, quelques-uns portant même déjà des feuilles assez larges, la quantité des composés cyaniques contenus dans les articles des branches de l'année précédente, placées immédiatement au-dessous, est néanmoins la même qu'avant l'épanouissement de ces bourgeons.

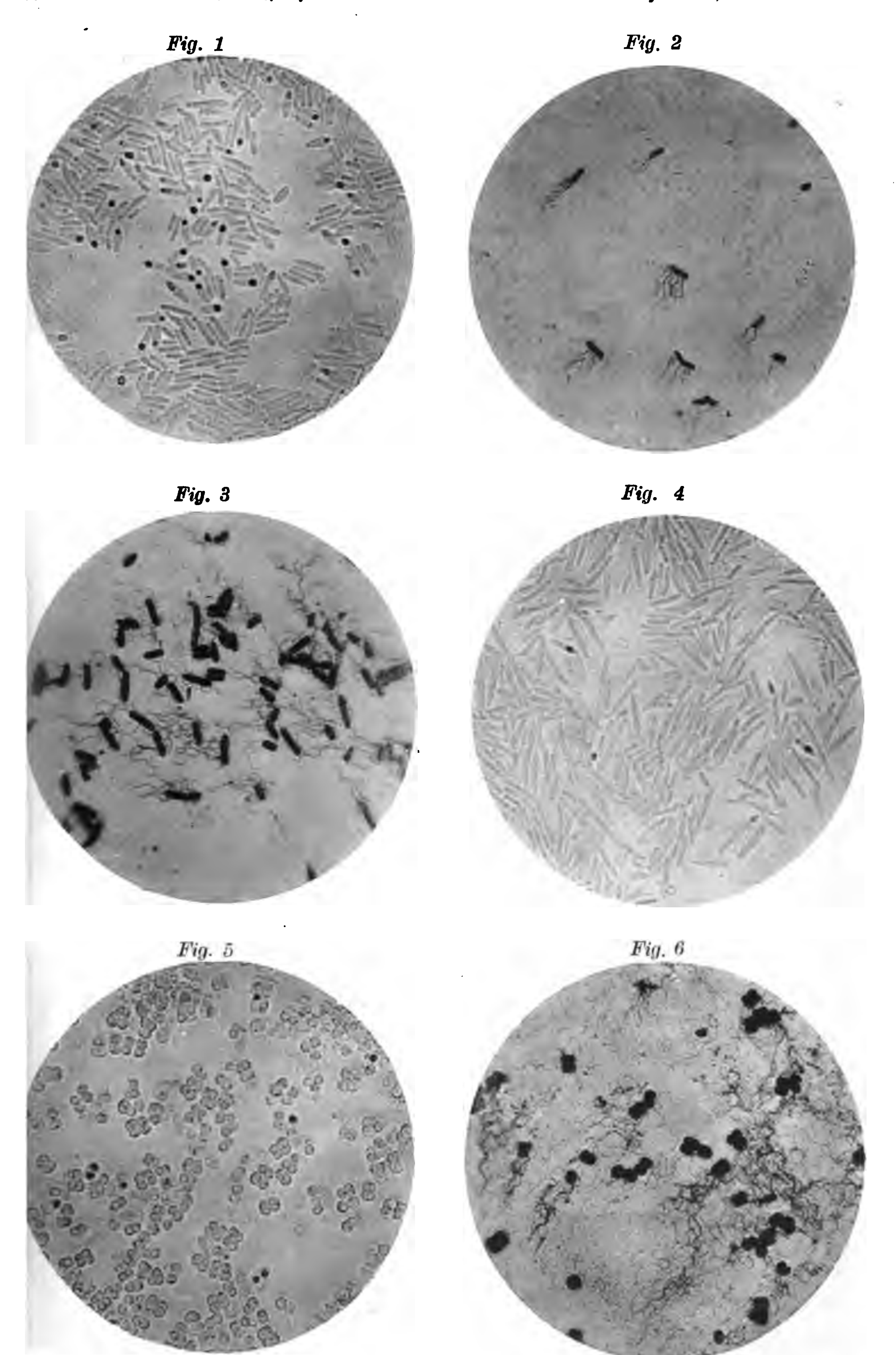
C'est ce que j'ai pu constater dans une expérience faite le 25,4,02, où j'ai coupé à un *P. Padus*, sous des pousses longues et bien garnies de feuilles, 130 articles de l'année précédente; la substance, pesant 10,90 gr., a fourni 0,0140 gr. de HCN; donc 0,13 % et 0,0108 gr. dans 100 entre-noeuds.

En résumé, j'arrive a cette conclusion que, chez les deux espèces de *Prunus* soumises à l'expérience (*P. Padus* et *P. Laurocerasus*), l'éclosion des bourgeons a pour conséquence que dans les rameaux qu'ils forment la quantité absolue des composés cyaniques va en augmentant, tandis que la teneur relative ne se modifie presque pas pour le moment. L'apparition de ces substances est en grande partie indépendante de la lumière, du moins dans les premiers états. Ces composés cyaniques ne proviennent pas des articles des rameaux d'un an, placés immédiatement sous les bourgeons. Il reste toutefois à établir si ces composés proviennent d'organes plus éloignés ou bien s'ils dérivent d'autres substances présentes dans les rameaux mêmes en voie de croissance.

Il reste aussi à examiner sous quelle forme l'acide cyanhydrique est présent dans les pousses en voie de croissance. La nécessité de laisser macérer les organes morts, pour qu'il soit possible d'obtenir par distillation la quantité totale d'acide cyanhydrique, plaide en faveur d'une combinaison décomposée par un enzyme. Le liquide obtenu par distillation, avec des jets étiolés aussi bien qu'avec des pousses vertes de *P. Padus* et de *P. Laurocerasus*, sent toujours fortement la benzaldéhyde; il est donc très probable que ces organes aussi contiennent des glucosides du type de l'amygdaline.

Grossissement 1000.

ographie A. van Delden. Impression au crayon de J. B. Obernetter, M

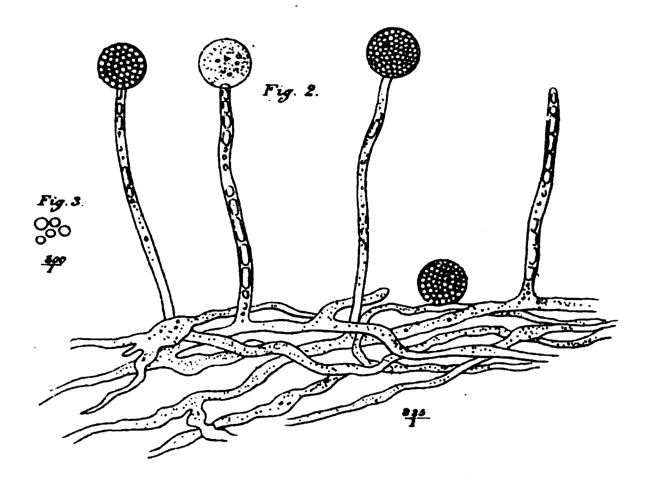


et 2. Urobacillus pasteurii. Fig. 3. U. miquelii. Fig. 4. U. leubei. Fig. 5 et 6. Planosarcina ureae.
Grossissement 1000.

graphie A. van Delden. Impression au crayon de J. B. Obernetter, Mu

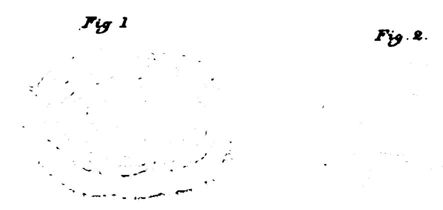
Tab I.

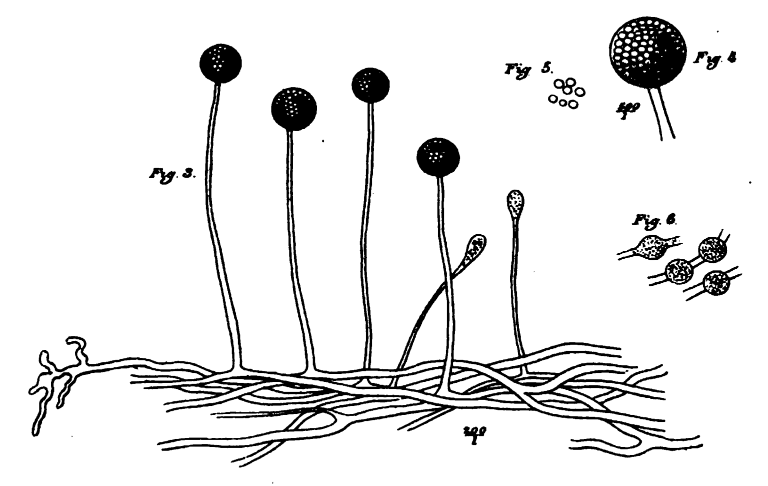




Mortierella humicola Oud. n. sp.

Tab. II.





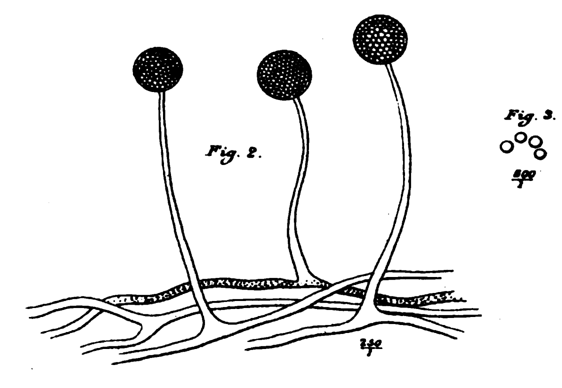
Mortierella isabellina Oud. n. sp.

C. J. Koning del.

Tab. III



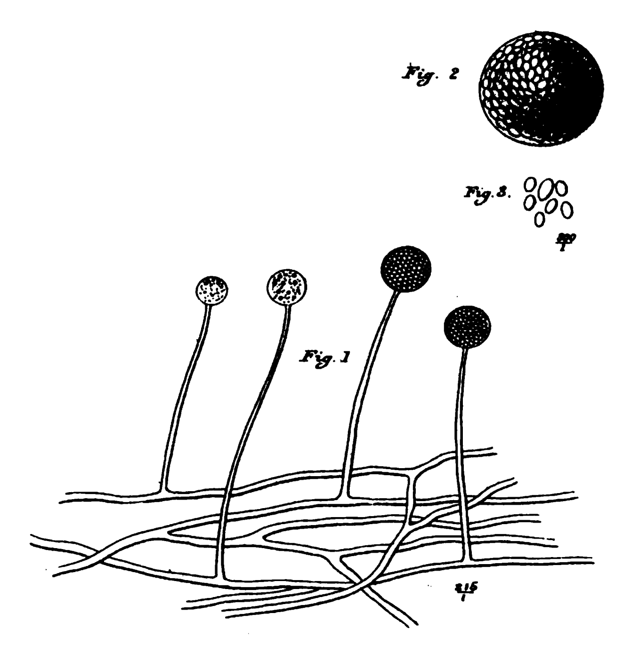
Fig. 1.



Mortierella pusilla Oud. n. sp.

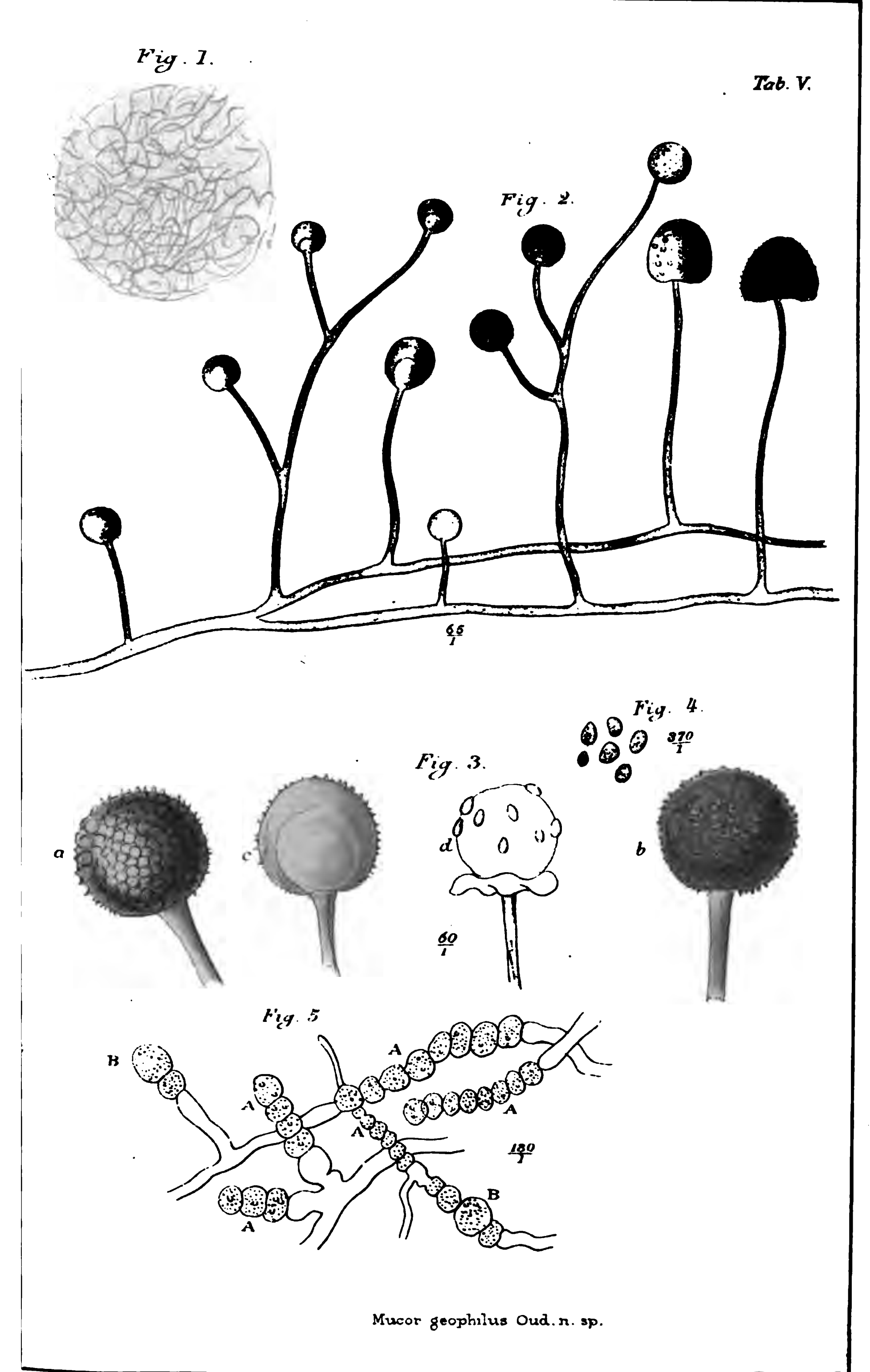
Tab. IV





Mortierella subtilissima Oud. n. sp.

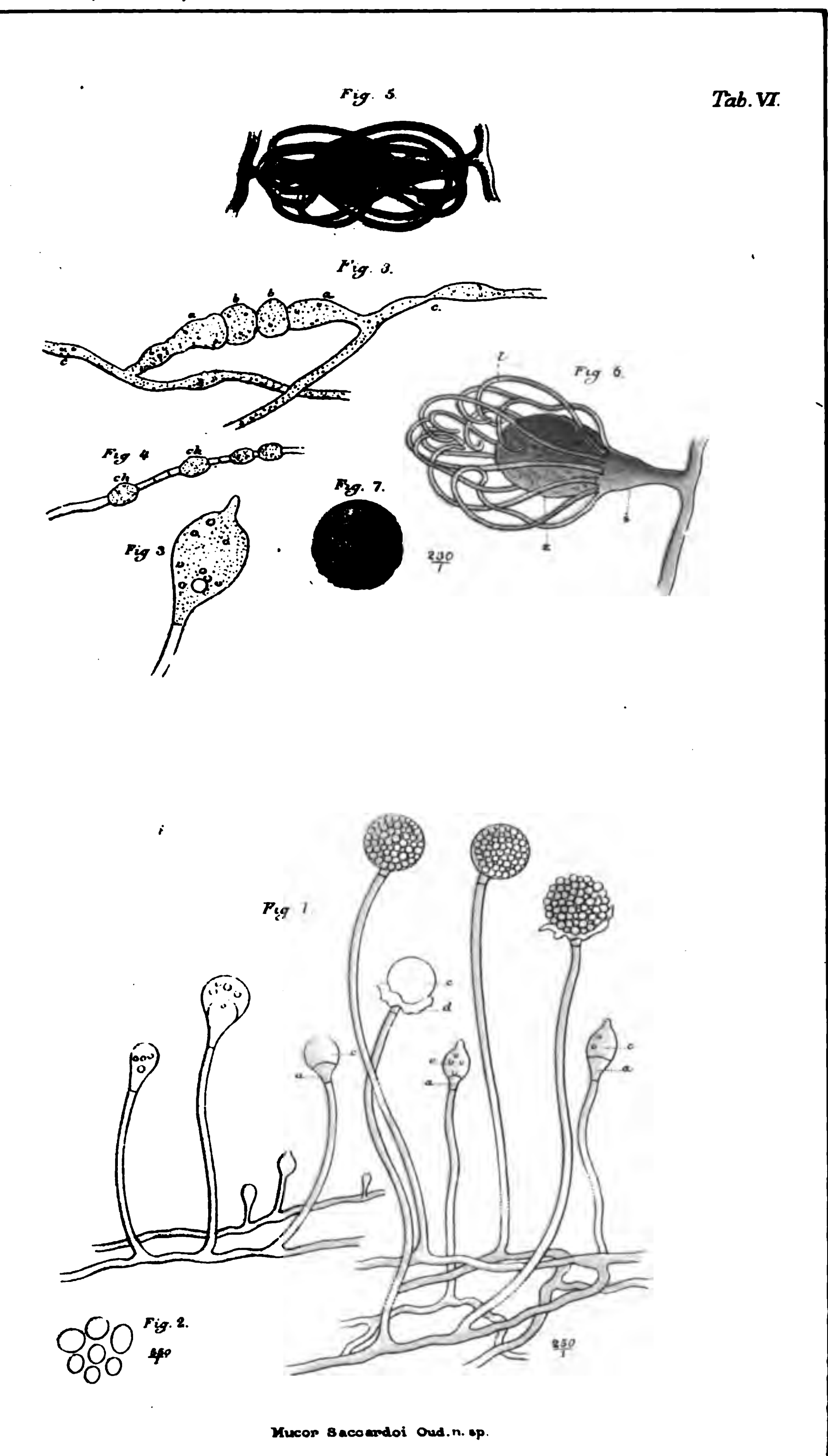
C. J. Koning del.



Mucor geophilus Oud. n. sp.

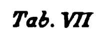
C. J. Koning del.

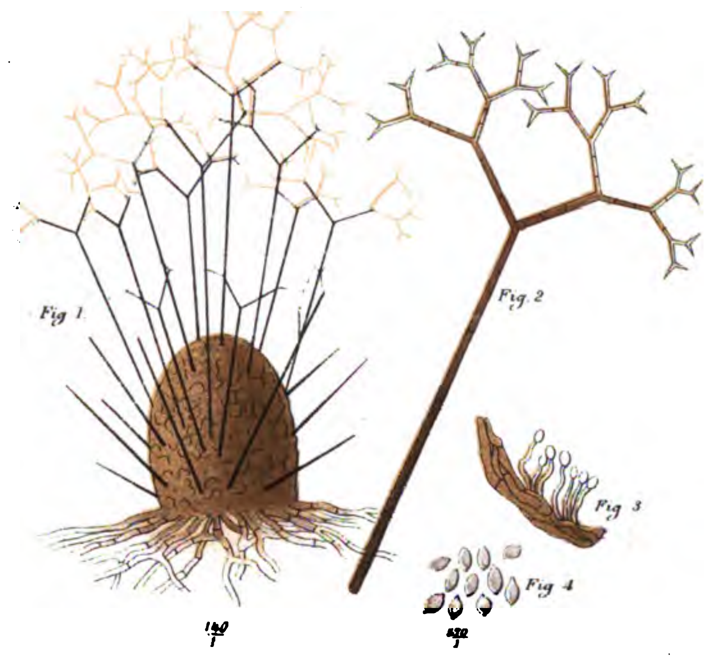
Tab. VI.



Mucor Saccardoi Oud. n. sp.

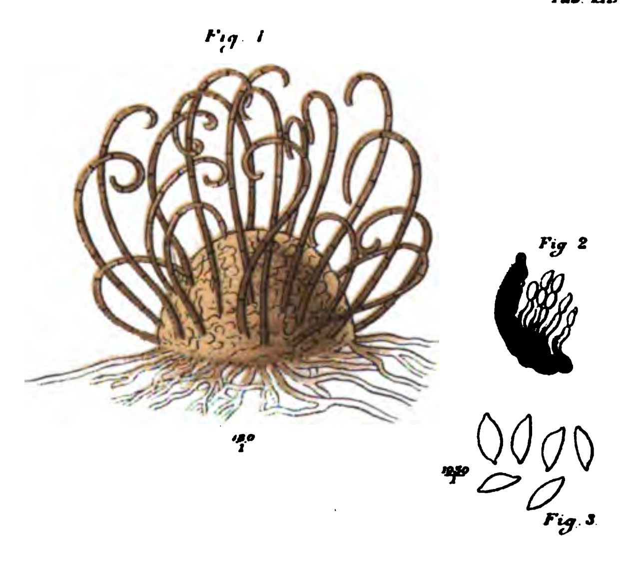
C. J. Koning del.





Chaetomella horrida Oud. n. sp

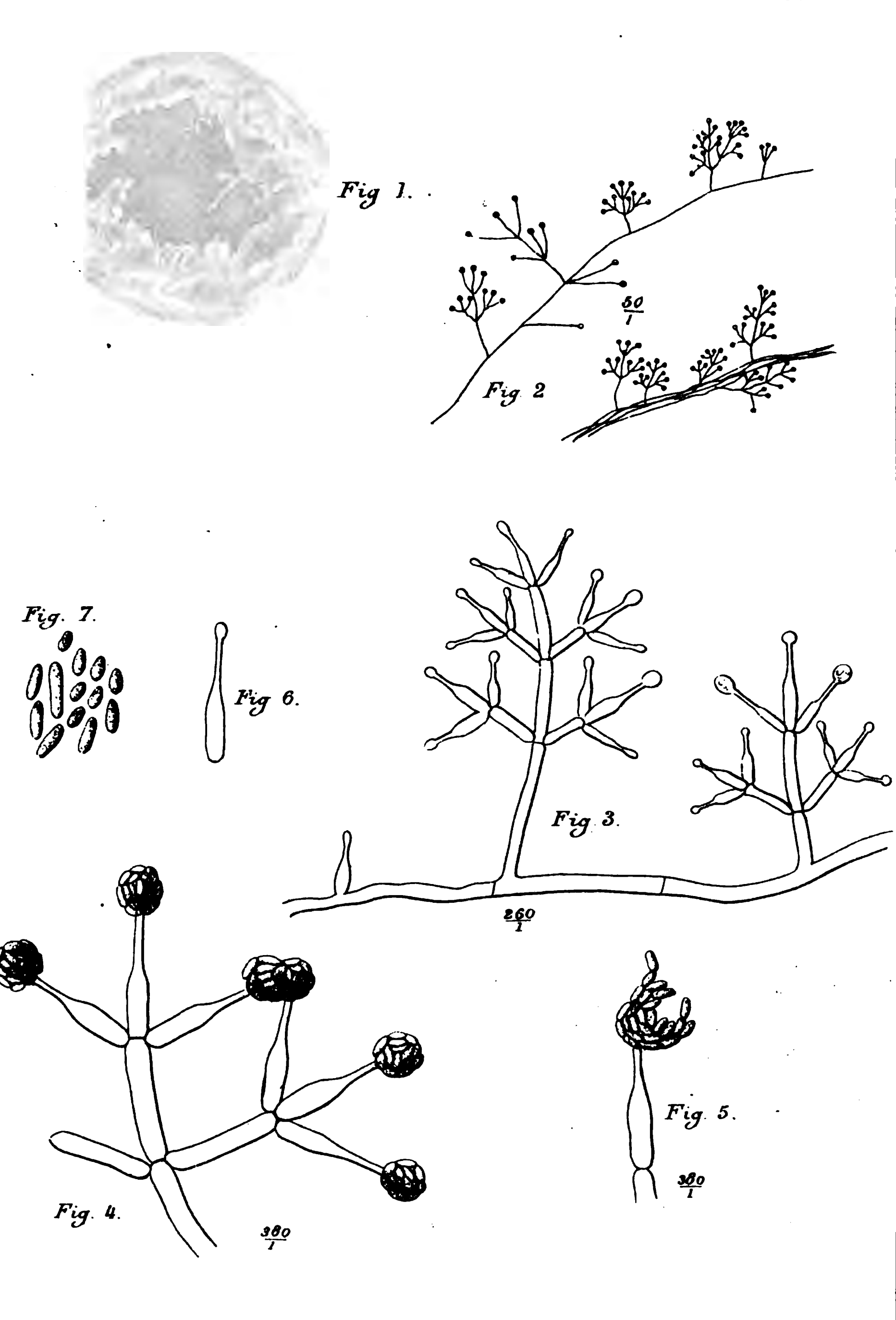
Tab. VIII



Chaetomella tortilis Delacr.

C. J. Koning del.

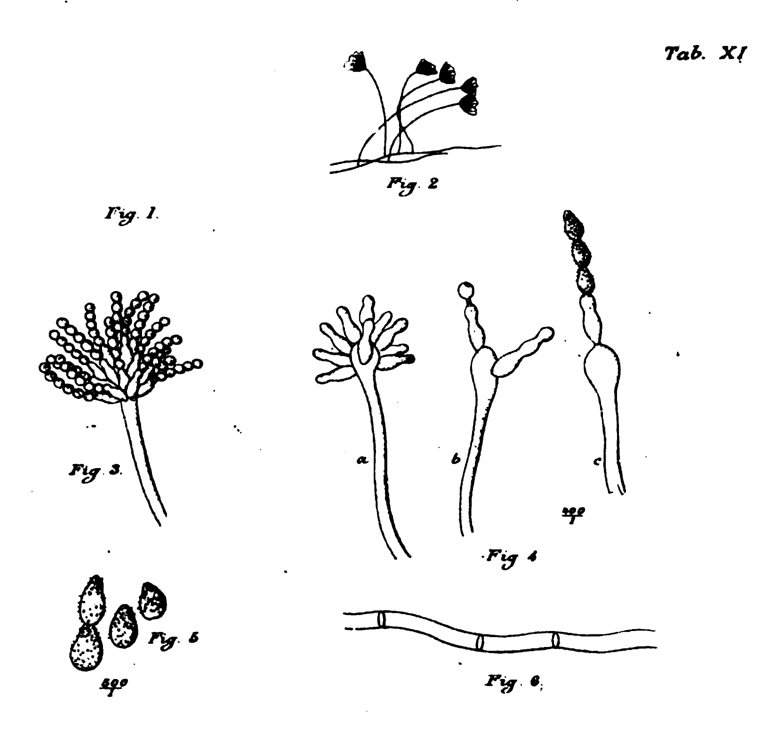
Tab. X



Acrostalagmus cinnabarinus Cda forma nanus Oud.

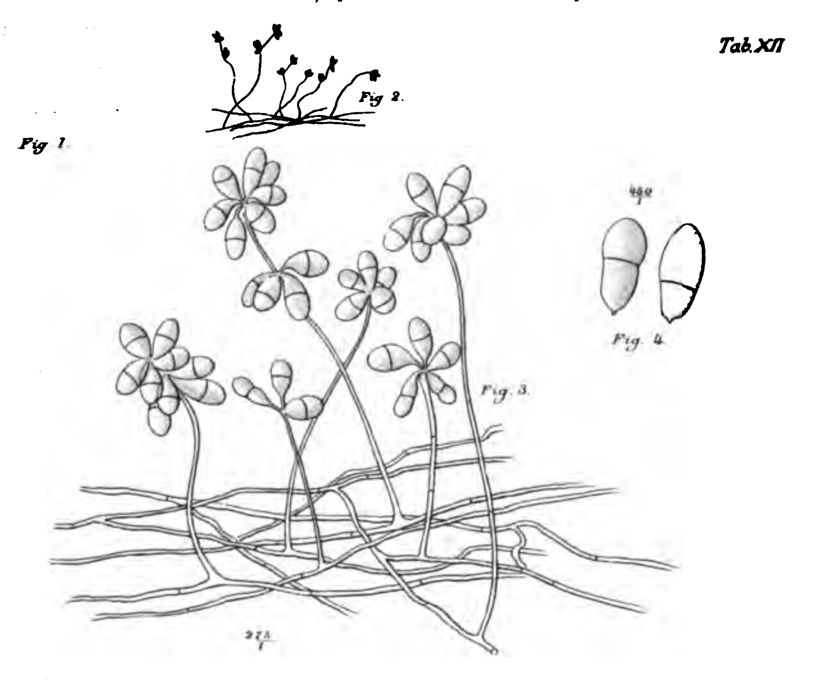
C. J. Koning del.

Tab. XI



Amblyosporium echinulatum Oud. n sp

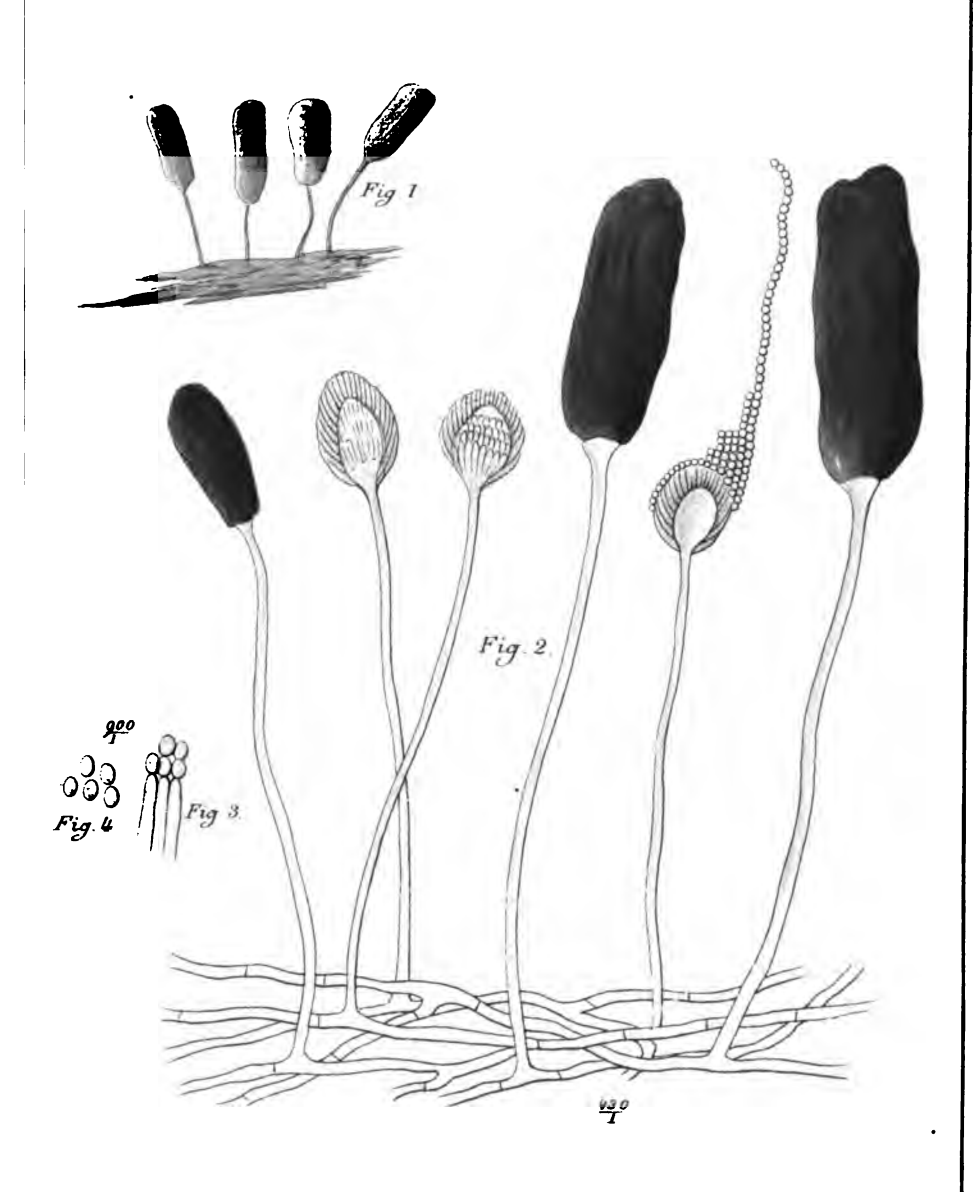
Tab. XII



Arthrobotrys superba Cda var oligospora (Fres.) Coem.

C. J. Koning del.

Tab. XIII



Aspergillus calyptratus Oud. n. sp

C. J. Koning del.

Tab. XIV

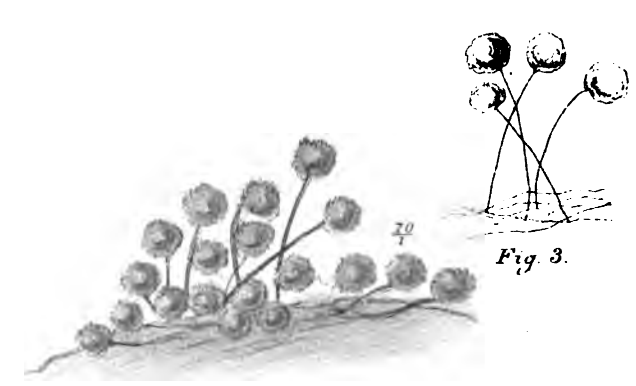


Fig. 2.

Fig. 1.

300/1

Fig. 4.

Fig. 5.

700/1

Fig. 6

1050/1

Aspergillus Koningi Oud n sp.

C. J. Koning del.

Tab. XV

Fig. 1.

Fig. 2

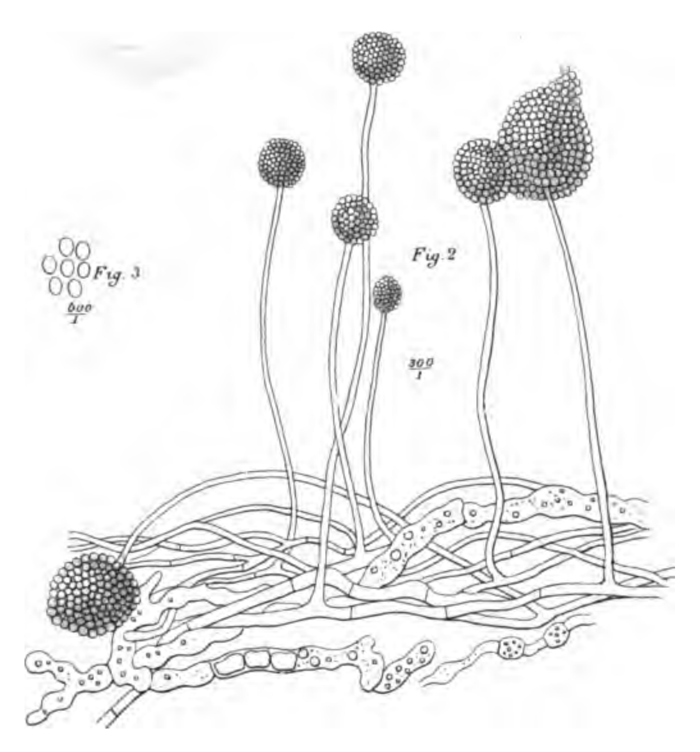
Fig. 3

1500/1

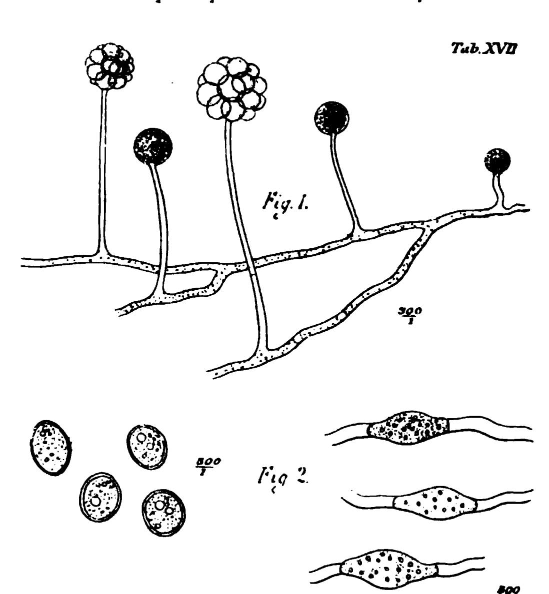
500/1

Cephalosporium Acremonium Cda.

C. J. Koning del.

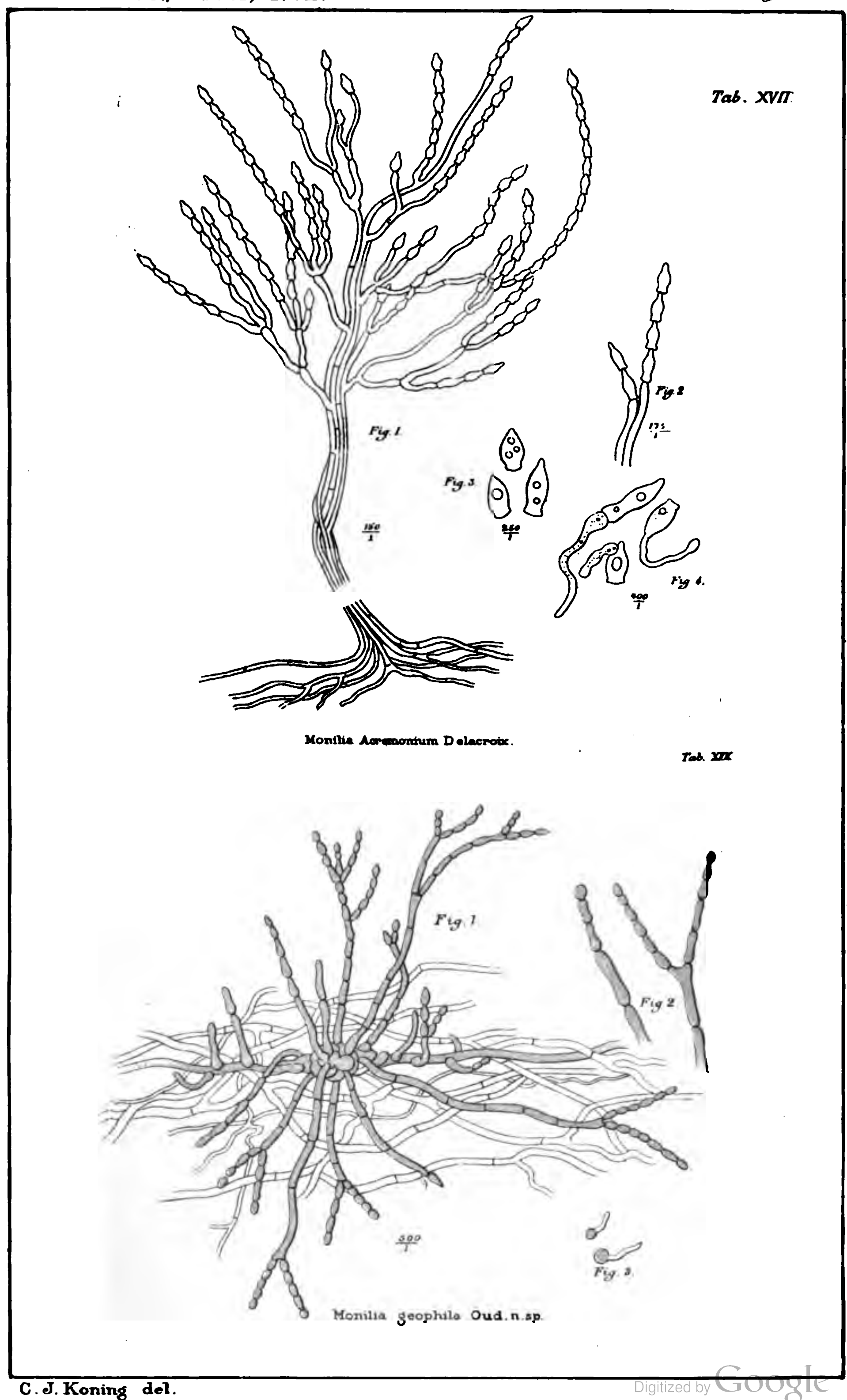


Cephalosporium humicola Oud. n. sp.



Cephalosporium Koningi Oud. n. sp.

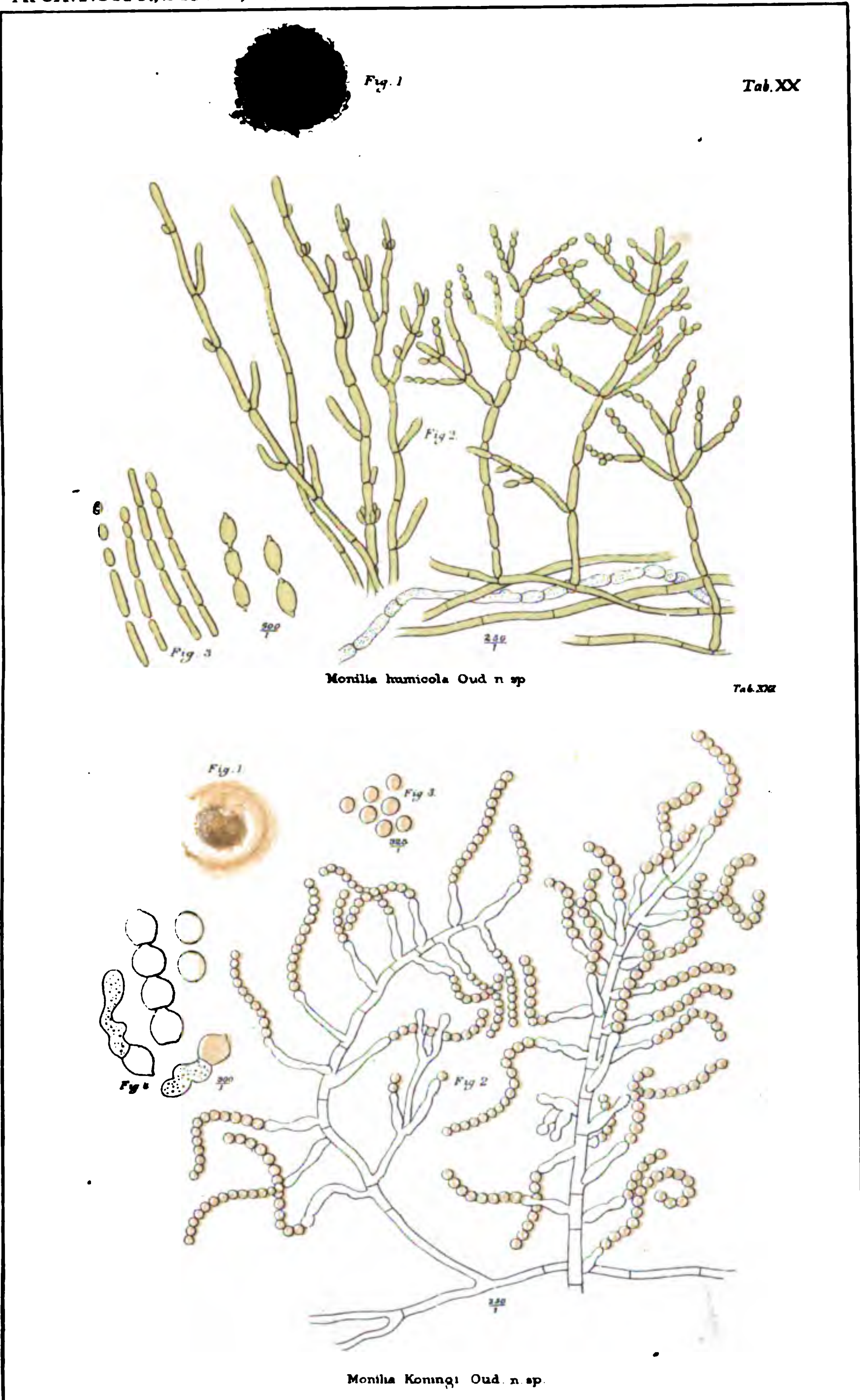
C. J. Koning del.



Monilia Acremonium Delacroix.

Monilia geophila Oud. n. sp.

C. J. Koning del.

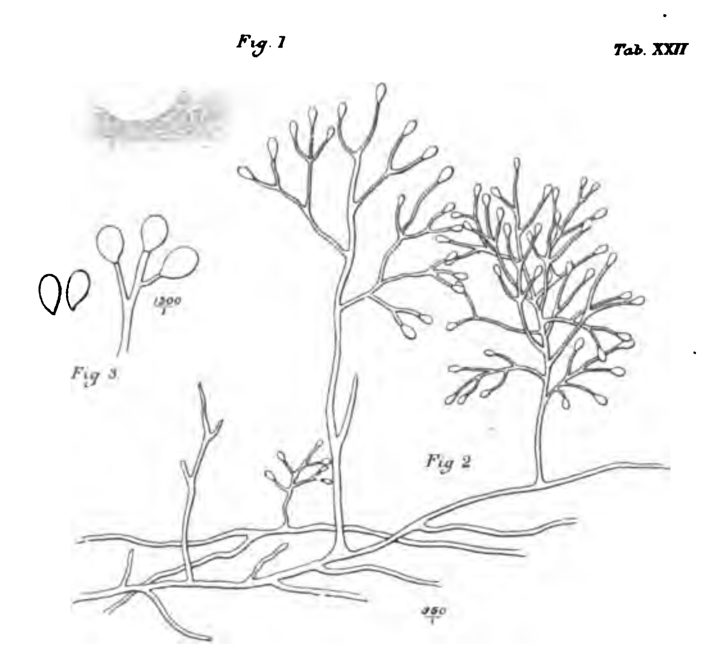


Monilia humicola Oud. n. sp.

Monilia Koningi Oud. n. sp.

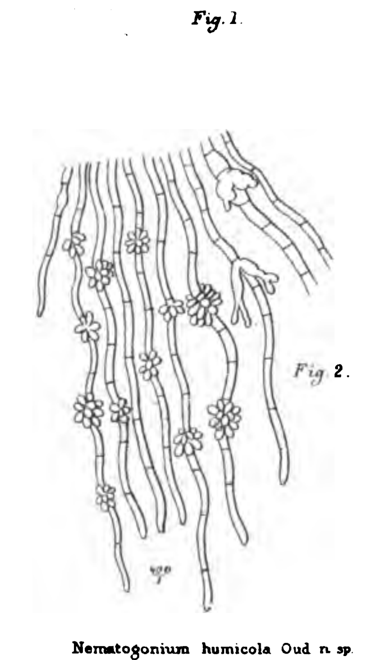
C. J. Koning del.

Tab. XXII



Monosporium silvaticum Oud. n. sp.

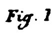
Tab XXIII

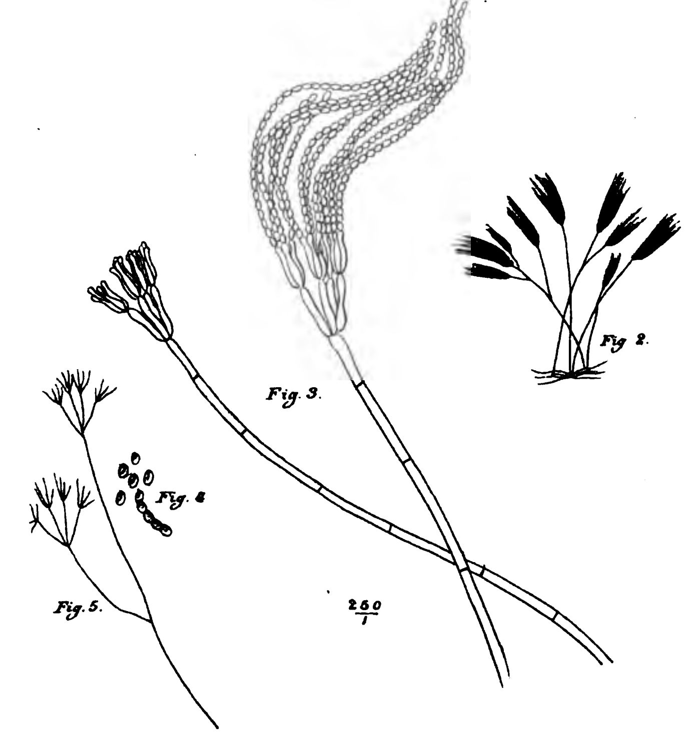


Nematogonium humicola Oud n. sp.

C. J. Koning del.

Tab. XXIV

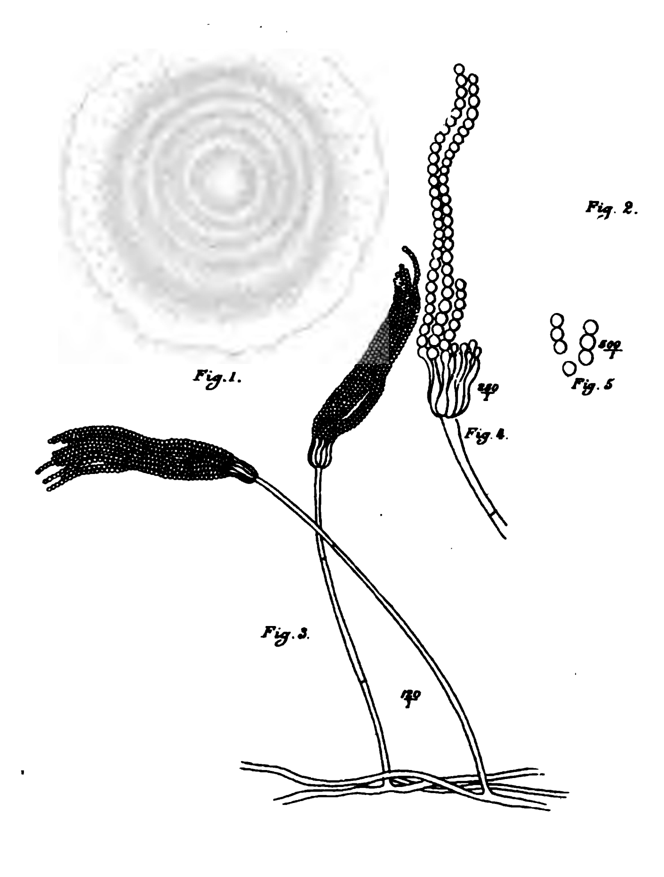




Penicillium desciscens Oud. n. sp.

C. J. Koning del.

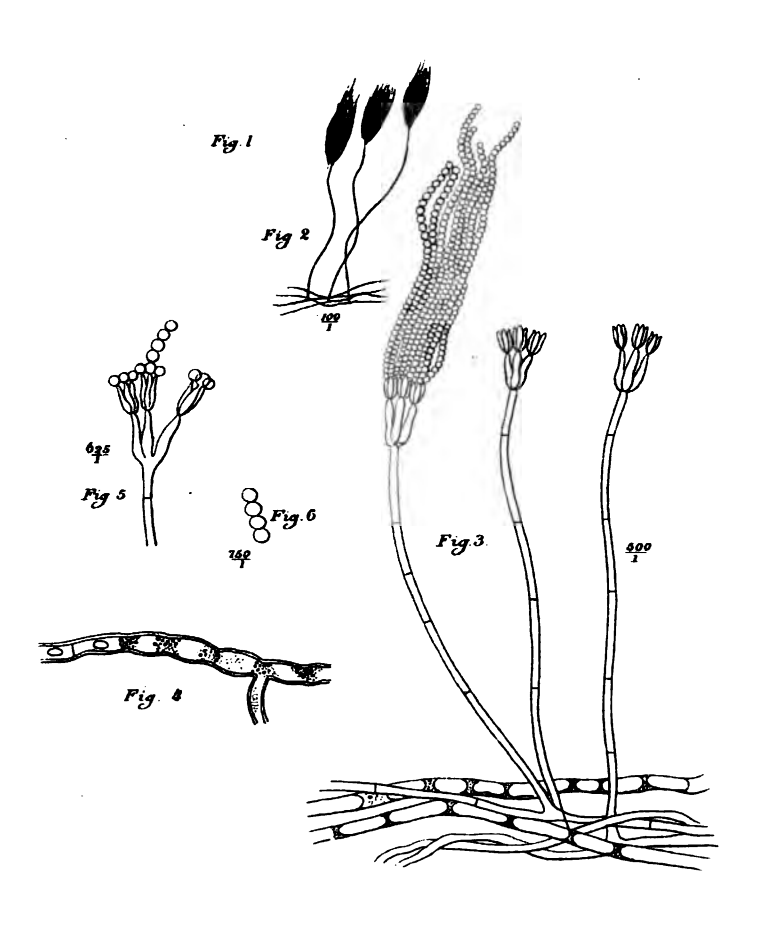
Tab. XXV.



Penicillium geophilum Oud. n. sp.

C. J. Koning del.

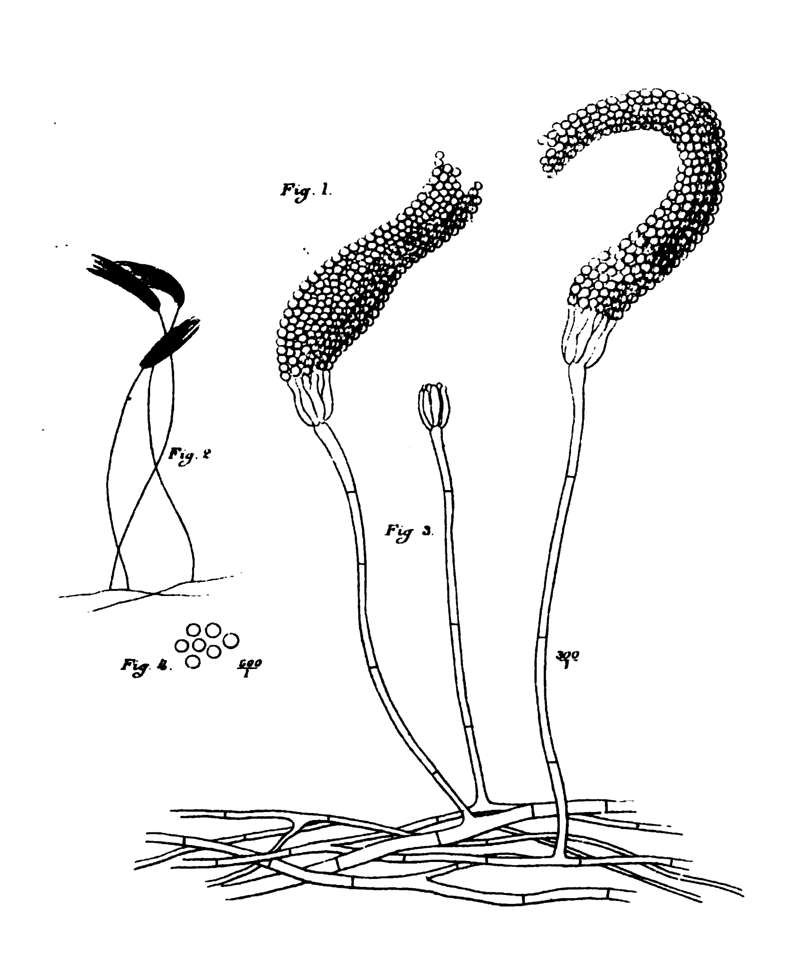
Tab. XXVI



Penicillium humicola Oud n sp.

C. J. Koning del.

Tab. XXVII



Penicillium silvaticum Oud n sp

C. J. Koning del.

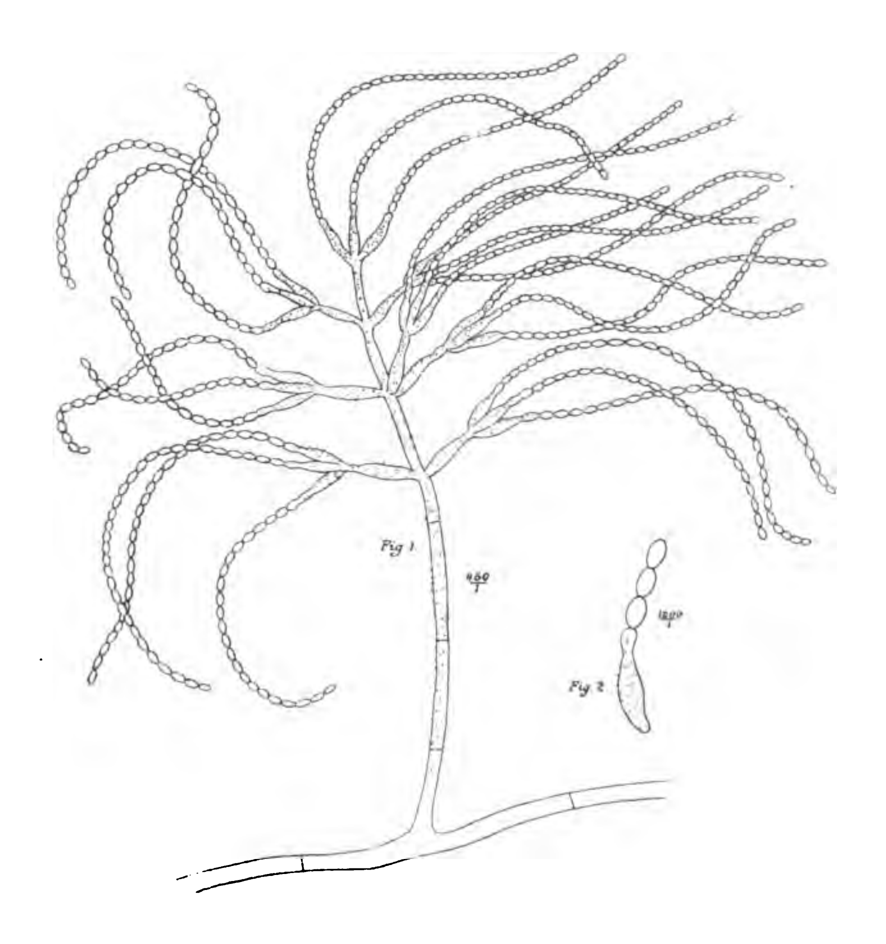
Tab. XXVIII



Spicaria decumbens Oud. n. sp.

C. J. Koning del.

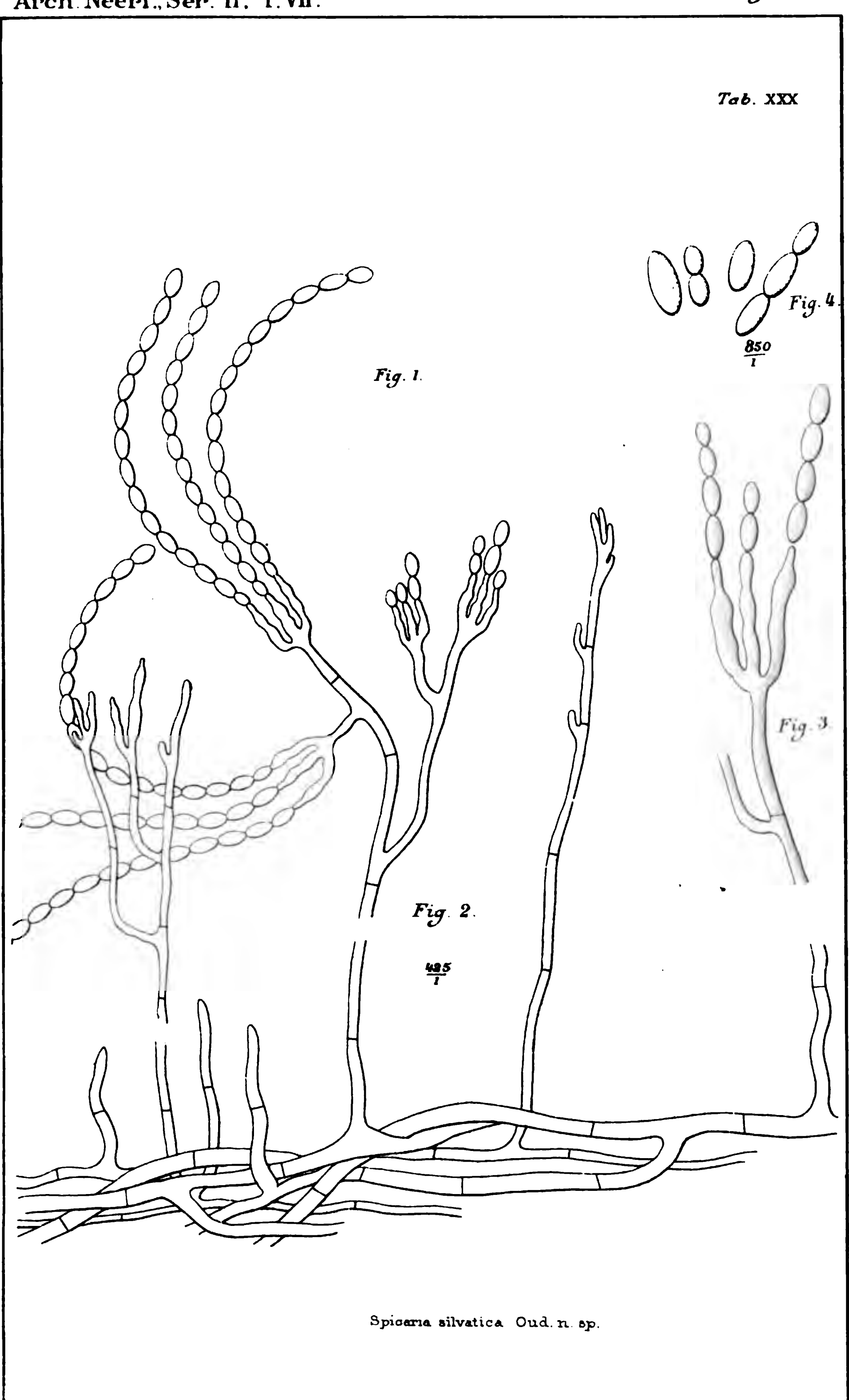
Tab. XXIX



Spicaria elegans (Corda) Harz

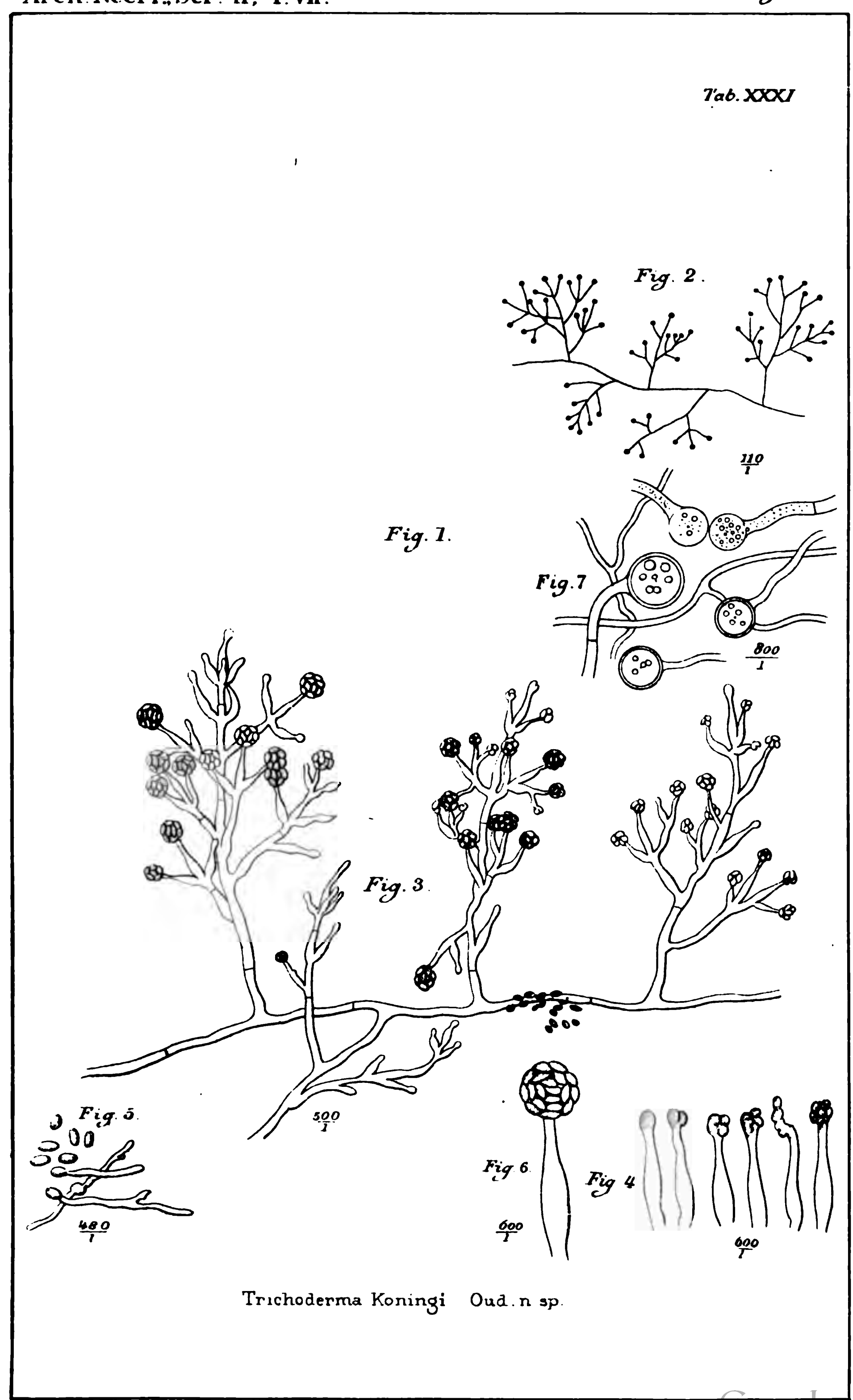
C. J. Koning del.

Tab. XXX



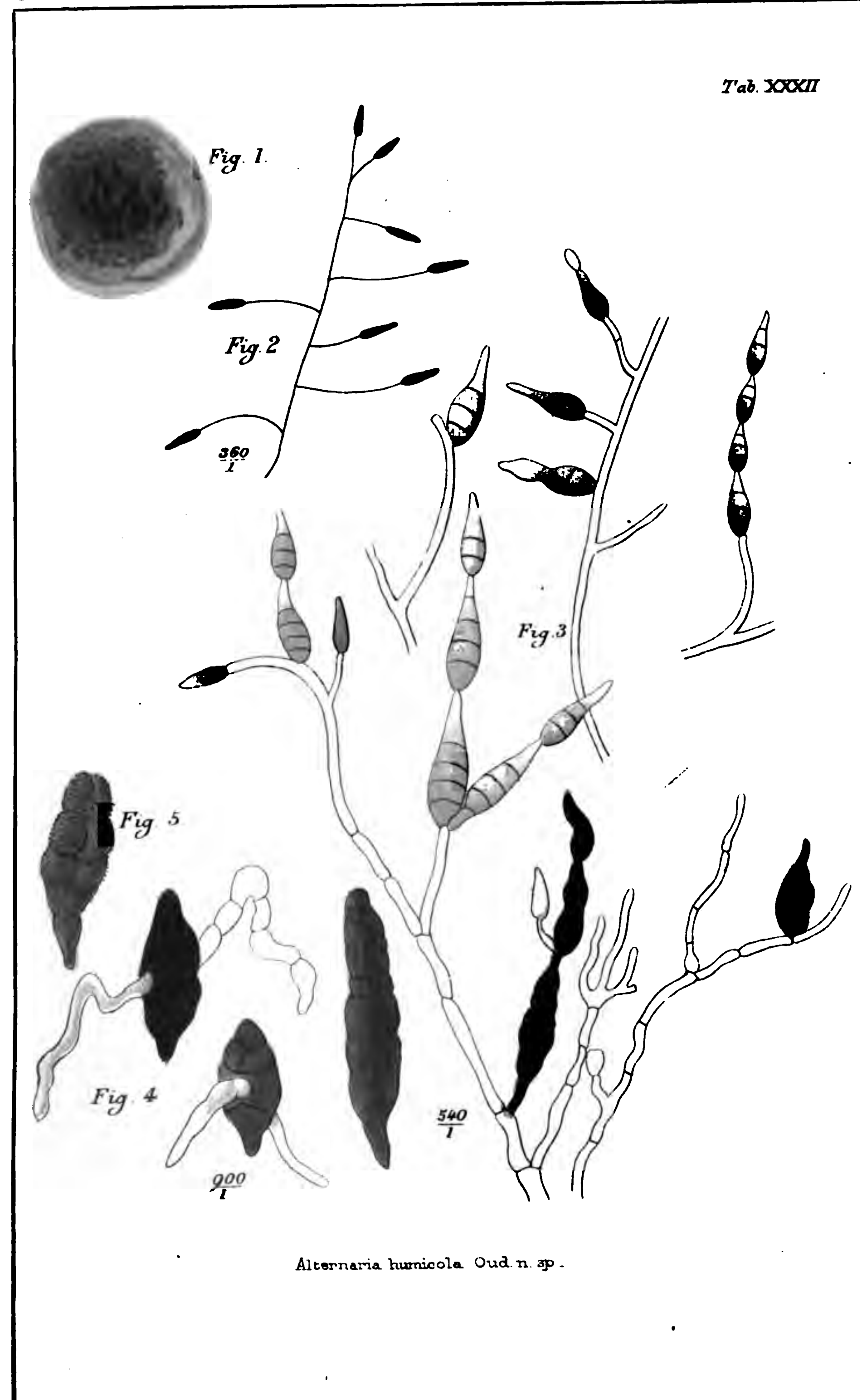
Spicaria silvatica Oud. n. sp.

C. J. Koning del.



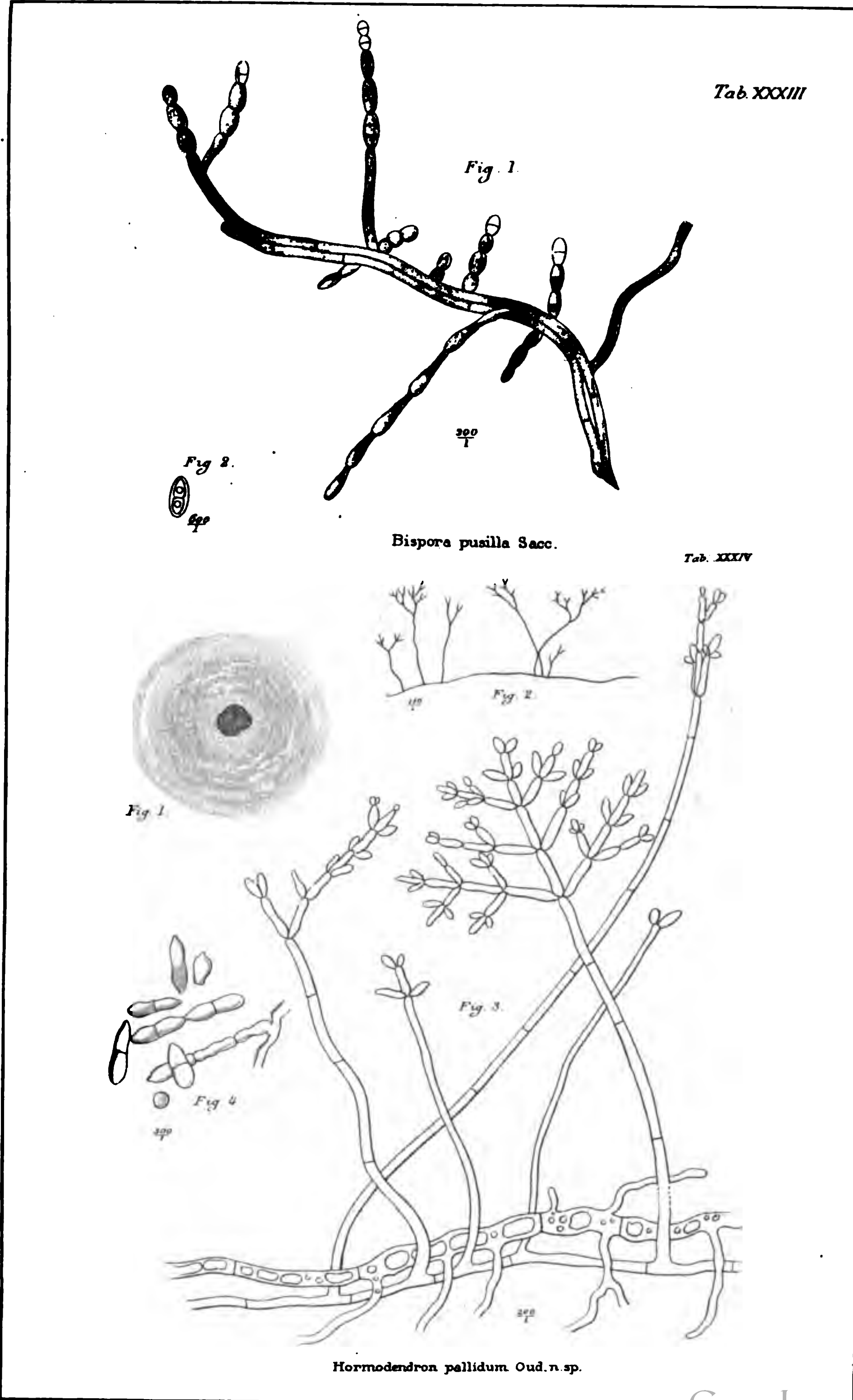
Trichoderma Koningi Oud. n. sp.

C. J Koning del.



Alternaria humicola Oud. n. sp.

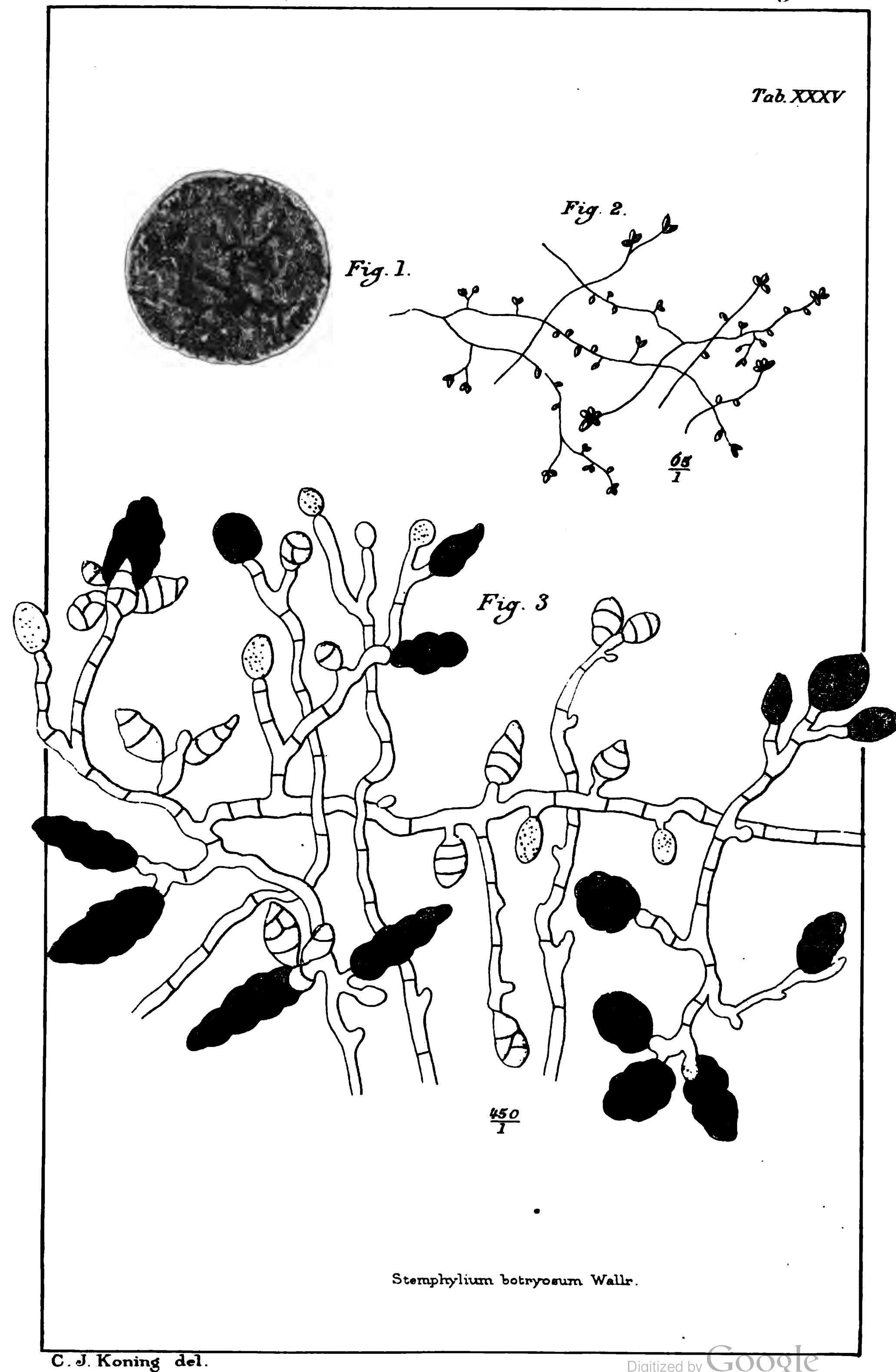
C. J. Koning del.



Bispora pusilla Sacc.

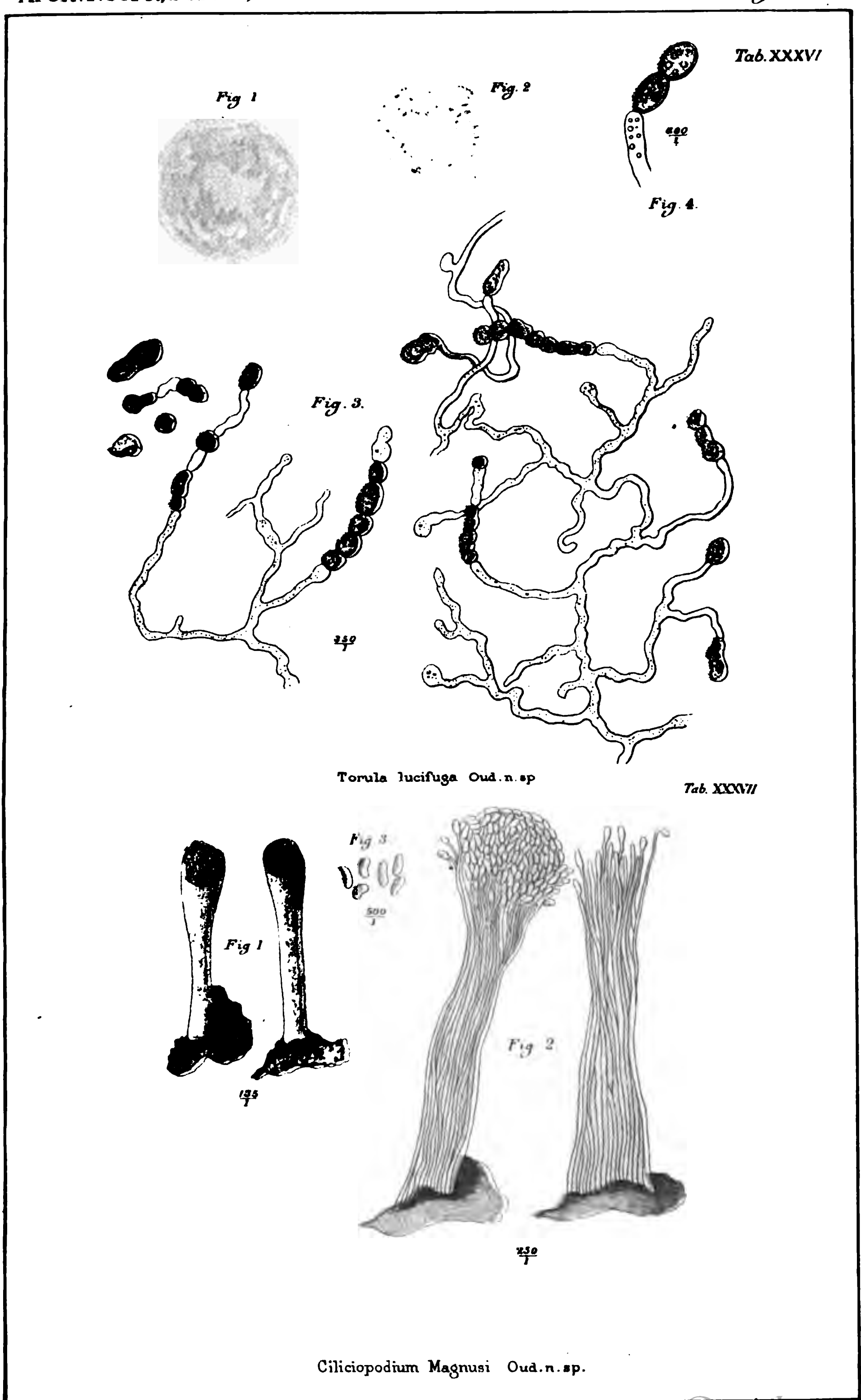
Hormodendron pallidum Oud. n. sp.

C. J. Koning del.



Stemphylium botryosum Wallr.

C. J. Koning del.

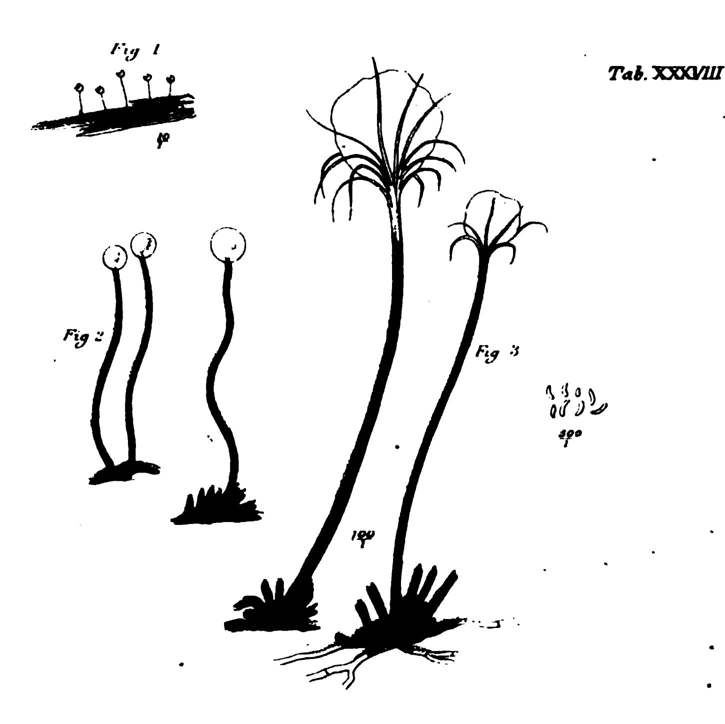


C. J. Koning del.

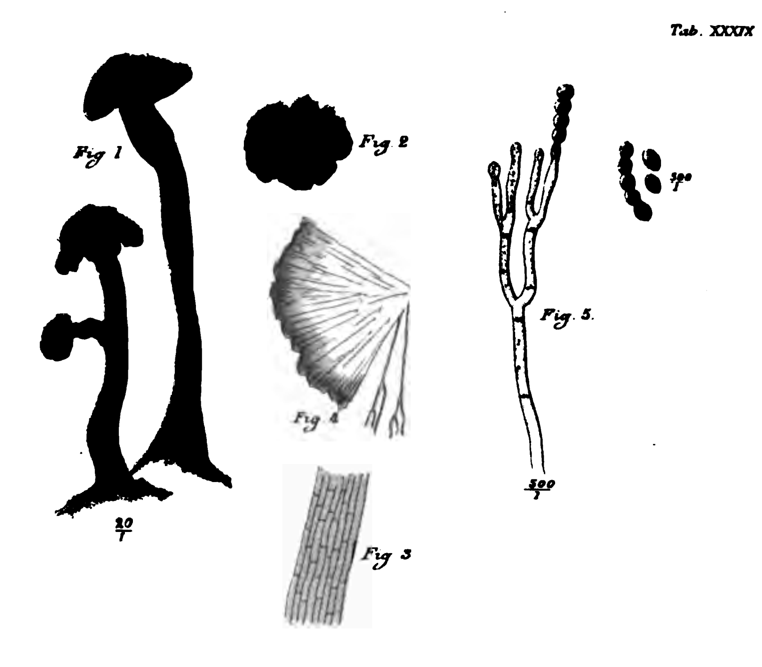


Sphaeronaema quercicola Oud n sp

C. J. Koning del.



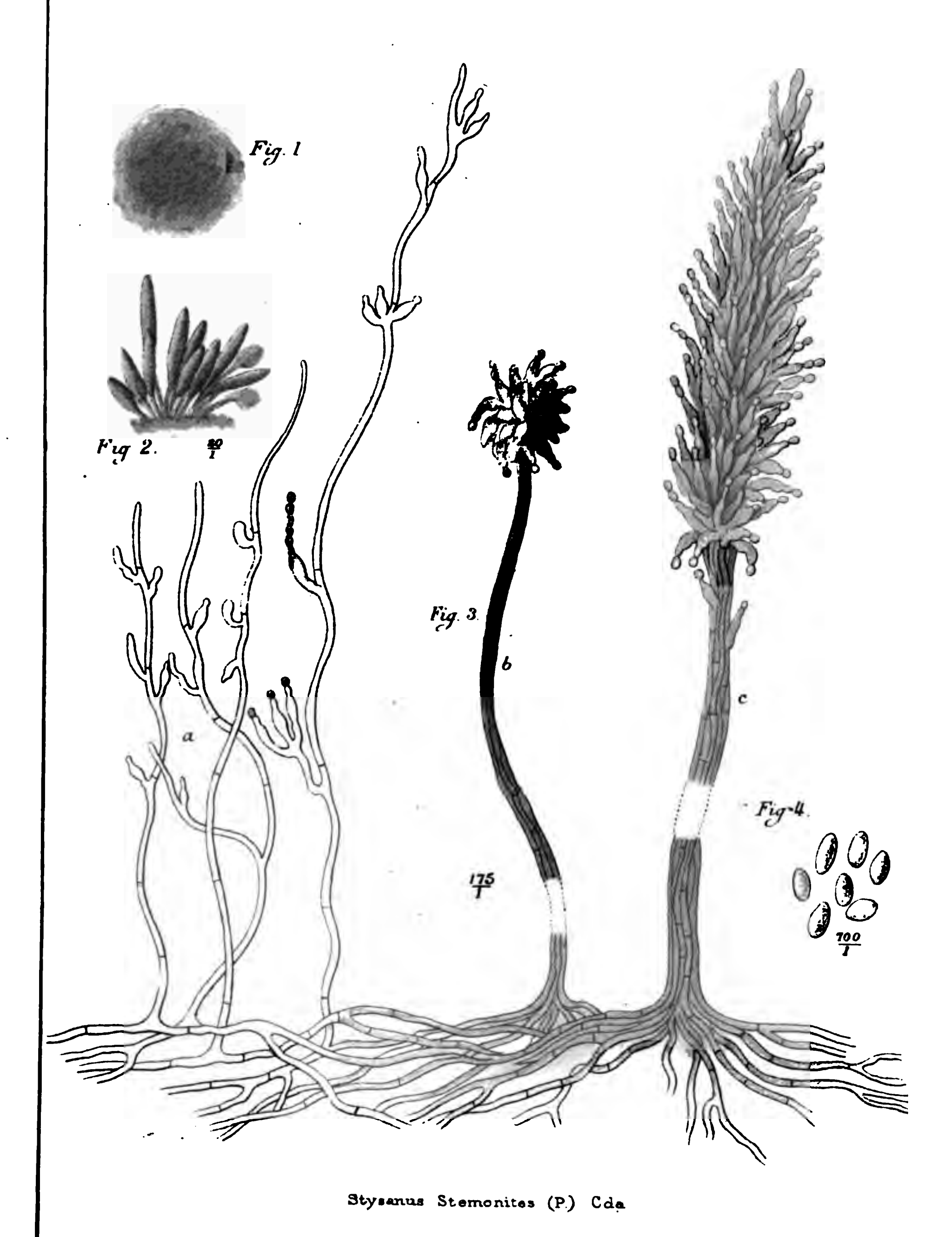
Graphium Klebahni Oud n sp



Stysanus difformis Oud. n. sp.

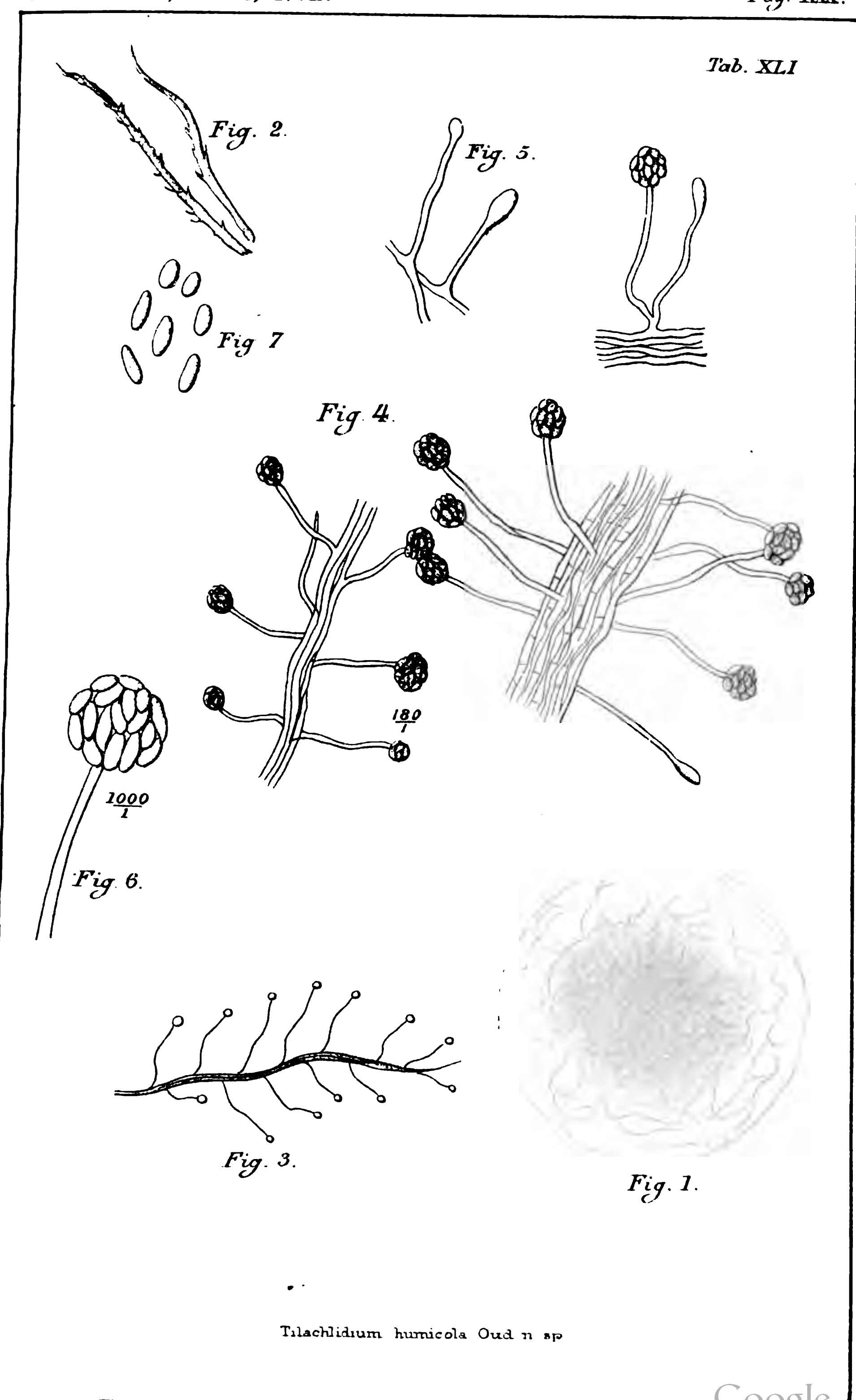
C. J. Koning del.

Tab XL



Stysanus Stemonites (P.) Cda

C. J. Koning del.



Tilachlidium humicola Oud n sp

C. J. Koning del.